

Características tintóreas de las fibras acrílicas: sus repercusiones en el proceso de tintura^(*)

por

Dr. Ing. José Carbonell, Dr. Ing. Jean-Pierre Merminod

y

Lic. Quím. Rudolf Hasler, SANDOZ S. A., Basilea/Suiza

1. Introducción

Todos quienes se han ocupado en los últimos años de los problemas de la tintura de fibras acrílicas, recordarán sin duda alguna las hoy en día ya históricas conferencias de los doctores Glenz y Beckmann (1) (2) en los años 1957 y 1958. En la última de ellas, y durante la discusión que se abrió a continuación, el doctor Rhyner puso una pregunta que revestía y sigue revistiendo un marcado interés para el tintorero: «¿Puede conseguirse de una curva de subida de colorante en función del tiempo, información sobre la igualación que puede esperarse de la tintura?», a la que siguió su segunda pregunta como consecuencia de la primera: «en caso afirmativo, ¿cuáles son las condiciones más favorables (5, 10, 15 minutos, etc.)?».

No hay duda que desde entonces se han ido adquiriendo un gran número de nuevos conocimientos que, si bien por una parte podrían aportar elementos valiosos para ver la forma cómo podría contestarse hoy día estas preguntas, por otra parte hacen que esta pregunta vaya apareciendo cada vez más compleja y, tal vez por ello, más actual. Si bien un colorante puede caracterizarse más o menos mediante una curva de subida o de agotamiento empleando un dado porcentaje del mismo con referencia al peso de materia a teñir, y aceptando que de esta curva pudieran sacarse consecuencias sobre la igualación a obtener, es indudable que prácticamente debería conocerse la curva para toda una serie de porcentajes para encontrar una aplicación práctica. Pero no es actualmente ninguna novedad más que en el mercado existen una cantidad muy respetable de fibras acrílicas, siendo prácticamente imposible predecir cuál será el aspecto de tales curvas de subida sobre otras fibras, si conocemos las correspondientes a una. Sin duda alguna debemos admirar la pericia del tintorero que sabe por experiencia inspirarse en tales curvas para emprender las tinturas que debe suministrar impecablemente igualadas. En otras ocasiones (3) (4) hemos hecho hincapié en la necesidad de emplear soluciones económicamente interesantes en vistas a asegurar la productividad, puesta en peligro cuando se adoptan medidas basadas, por ejemplo, en tomar como punto de referencia el contenido en grupos ácidos de la fibra.

Creemos de interés mencionar aquí las experiencias realizadas por Calin, Ionesco y Bril (5) con fibras de igual número de grupos ácidos, pero obtenidas bajo distintas condiciones termo-mecánicas de hilatura. La cantidad de colorante

(*) Conferencia pronunciada en la E. T. S. de Ingenieros Industriales el día 22 de noviembre de 1967.

adsorbida por tales fibras después de 120 minutos de tintura eran significativamente distintas. Lombard (6) mencionó ya varias de las posibilidades existentes para cambiar las características generales de las fibras acrílicas, incluyendo comportamiento tintóreo, sin que por ello tenga que variar necesariamente el contenido en grupos ácidos. Chaney (7) señala que la tintura es el indicador más sensible de la estructura de la fibra, asegurando inmediatamente que cada fabricante suministra fibras cuya estructura, sin embargo, viene controlada estrictamente en la fabricación. Es indudable, pero, que entre los diferentes procedimientos existen diferencias de estructura que tintóreamente pueden comportarse de modo muy diverso.

El comportamiento tintóreo de las fibras acrílicas ha sido repetidas veces estudiado tanto desde el punto de vista cinético como considerando la adsorción que, lógicamente y tratándose de una fibra con una saturación bien determinada, debe ajustarse a la ecuación de Langmuir, a la que Glenz y Beckmann (8) aportan un factor de corrección correspondiente a la fracción de colorante que puramente se disuelve en la fibra, mientras que Rosenbaum demuestra (9) que la constante de Langmuir debe corregirse de acuerdo con la concentración en cationes intercambiables de la fibra, en particular de la concentración de cationes sodio. Ya los dos primeros autores constataron diferencias entre el comportamiento de la fibra cortada de Dralon⁺ en comparación con el filamento continuo PAN⁺ con respecto a la temperatura. Una de las mayores dificultades encontradas en tales ensayos es la estabilidad de los colorantes en los baños de tintura, dado que para llegar al equilibrio es necesario extender los tiempos hasta duraciones de días e incluso semanas. Sin embargo, las isotermas de adsorción obtenidas no podían relacionarse directamente con el número de grupos ácidos de la fibra, a pesar de lo cual, Rosenbaum (10), trabajando con fibras experimentales cuyas estructuras eran probablemente análogas, constató que el equilibrio de superficie aumentaba con el contenido de azufre de la fibra.

En los estudios de la cinética de la tintura de fibras acrílicas con colorantes básicos, se ha aceptado en numerosos casos la regresión lineal entre cantidad de colorante sobre la fibra y la raíz cuadrada del tiempo, según Sand (11) buena aproximación hasta que ha subido sobre la fibra una cantidad de colorante aproximadamente del 80 % del agotamiento. Basándose en esta regresión lineal, se han llevado a cabo también sobre la influencia de la temperatura y de la estructura de la fibra, estudios de los cambios de la cinética, extendidos incluso a determinaciones del coeficiente de difusión. Dado que son pocas las fibras acrílicas de sección circular, estas determinaciones del coeficiente de difusión han debido limitarse a algunas fibras experimentales o a las pocas comerciales adecuadas. Sin embargo, resultan de sumo interés los resultados de Rosenbaum (12) demostrando la dependencia del coeficiente de difusión en relación con la composición y el comportamiento mecánico de la fibra. Goodwin y Rosenbaum (13) constataron que el coeficiente de difusión disminuía incrementando el estiraje. El mismo Rosenbaum (12) observó que la regresión lineal arriba indicada se desviaba del punto (0,0) en una medida que determinó para varias fibras, determinando asimismo los coeficientes de velocidad correspondientes, magnitudes que no sólo variaban entre fibras, sino incluso en función de la temperatura.

J. J. Iannarone Jr. y J. S. Thackrah (14) por una parte y G. Herbulot (15) por otra, han descrito aplicaciones prácticas de la acción reguladora de la velocidad por parte de la temperatura, a la que el segundo añade aquella resultante de adiciones de ácido acético al baño de tintura. La extrapolación de estos resultados experimentales y empíricos a otras fibras resulta posible sólo bajo muchas reservas.

2. Objetivo del presente trabajo

Como consecuencia de cuanto hemos indicado, es inmediato creer que cierta información sobre igualación puede obtenerse si se llega a encontrar una función incluyendo magnitudes cinéticas, del mecanismo de adsorción y la concentración de colorante empleado. Las dos primeras magnitudes deberán ser a su vez una función de la fibra y de la temperatura si se mantienen constantes las adiciones de electrólitos y productos auxiliares al baño de tintura, o bien de la fibra y de las adiciones si se considera una única temperatura, normalmente la temperatura de ebullición del baño.

Pero el concepto de igualación viene íntimamente ligado con otro factor que podemos aquí denominar de probabilidad estadística. Tanto más cuanto al tintorero no le preocupa tanto el que se le diga qué igualación puede obtener bajo determinadas condiciones de tintura, sino que pueda saber cuáles son las probabilidades que tiene de obtener una tintura igualada.

En ocasiones anteriores ya nos hemos referido (3) (4) a que tales probabilidades vienen íntimamente ligadas con dos conceptos que pueden resumirse en: a) homogeneidad del contacto baño/materia durante todo el proceso de tintura, y b) homogeneidad de la temperatura sobre todo durante el periodo de calefacción del baño hasta alcanzar una temperatura dada, normalmente constante después de un cierto tiempo de regularización. Esta segunda homogeneidad es en regla general siempre posible de obtener, y en los casos más desfavorables se consigue cuando se llega a la temperatura de regularización más sencilla, es decir, la temperatura de ebullición del baño. Es obvio que las características constructivas del aparato de tintura juegan un papel muy importante, pero ésta es una realidad que han sabido comprender en seguida los técnicos tintoreros.

La primera homogeneidad mencionada, o sea, la de contacto baño/materia, aparte de depender de las características constructivas de los aparatos, depende en gran modo del esmero con que se carga la materia a teñir en el portamaterias, de su repartición, y no en último lugar del movimiento de la materia misma durante la tintura, sobre todo si pensamos en que la fibra acrílica, termoplástica, tanto puede encoger si no lo ha sido previamente o lo ha sido irregular o insuficientemente, o puede ceder alargándose, por ejemplo, las madejas, o bien haciéndose más compacto el paquete de materia en floca, cayéndose las espiras superficiales de las bobinas, etc.

Debemos dejar aparte, desde luego, el caso en que cierta parte de la materia a teñir no entra nunca en contacto con el baño, pero nos ocuparemos, sin duda alguna, de aquellas fibras que paulatinamente y a intervalos diferentes van entrando en contacto con el baño. De aquí que nos formulemos como pregunta:

¿Qué probabilidad tenemos bajo determinadas condiciones de tintura de llegar a obtener dentro del lote a teñir diferencias colorísticas no significantes, en el caso que no todas las fibras se encuentren desde el principio bajo las mismas condiciones de temperatura y de contacto con el baño?

Las condiciones de tintura que hemos llamado determinadas y que aquí consideraremos en detalle son el tipo de fibra y la concentración de colorante, sin adición de productos auxiliares en el baño y únicamente en medio ácido (pH 4,5 con ácido acético) en presencia de 1,5 % de acetato sódico sobre el peso de fibra.

3. Parte experimental

Los ensayos que se describen a continuación se han efectuado sobre fibras de 3 deniers. Como representativas para los tipos de mayor interés por su com-

portamiento tintóreo, se han escogido fibra de Dralon⁺ semimate para el tipo D, Leacril 16⁺ semimate para el tipo A y Exlan DK⁺ mate para el tipo E. La materia se lavó previamente durante 20 minutos a 60°C en un baño con 1 cm³/litro de ácido acético glacial y 0,5 g/l de Ekalina® F (no iónico), enjuagándose a continuación con agua destilada.

3.1. Estudio de la cinética

Trabajando en una proporción de baño de 1 : 70, se ha añadido al baño de tintura, además de los electrólitos más arriba indicados, una cantidad de colorante suficiente para mantener la concentración en la superficie de la fibra constante durante todo el ensayo. Los colorantes empleados se han tomado en su forma comercial y en las concentraciones correspondientes para tener al principio de los ensayos, aproximadamente, 400 microequivalentes por g de fibra.

Bajo tales condiciones se han determinado en tiempos sucesivos las cantidades de colorante sobre la fibra, lavando la fibra en alcohol etílico a la temperatura ambiente después de un enjuagado en agua fría. El colorante se ha extraído de la fibra con una mezcla de dimetilformamida y agua en proporciones 8 : 2 debidamente acidificada para evitar eventuales destrucciones del colorante durante la extracción a la temperatura de ebullición de esta mezcla.

Se ha procurado describir esta curva de sorción de colorante mediante diferentes ecuaciones que permitieran darnos coeficientes de velocidad comparables entre sí, incluso en el caso de curvas determinadas a temperaturas relativamente bajas. Fue interesante constatar que en este caso se llegaba a conclusiones muy análogas a las descritas por Cegarra y Puente (16) en sus consideraciones sobre la cinética de la tintura de fibras poliéstericas con colorantes dispersos. La ecuación propuesta por Rosenbaum (12) para colorantes básicos sobre fibras acrílicas y comparable evidentemente con la de Patterson y Sheldon (17), ambas deducidas de la ecuación de difusión de Crank (18) suponen únicamente una buena correspondencia con los valores experimentales en tiempos cortos, tal como encontraron también Mayer, Ender y Würz (19). La integración de la ecuación de la velocidad propuesta por Beckmann y Glenz (20), teniendo en cuenta que en nuestras experiencias la concentración de colorante en el baño se mantenía constante y podía, por lo tanto, igualarse a la saturación de la superficie de la fibra, conducía a la propuesta por Vickerstaff (21) como aproximación de la de Hill (22) para fibra cilíndrica y baño infinito. La aplicación de esta ecuación resultante, de la forma

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - e^{-Kt}$$

tuvo que ser también desechada por proporcionar valores estimados excesivamente diversos de los experimentales, coincidiendo sólo en un margen de tiempos relativamente estrecho.

Al comprobar que la ecuación de Hill (22) describía con gran aproximación la curva experimental en prácticamente todos los casos, era también de esperar que la ecuación propuesta por Cegarra y Puente (16) pudiera representarnos la curva experimental, como así fue en efecto. Ello podrá dar lugar también a comparar el comportamiento cinético de los colorantes básicos con el de los dispersos para fibras acrílicas, incluso en función de la temperatura.

En la figura 1 se muestra una tabla en la que fácilmente pueden compararse los valores experimentales y los estimados según tres distintas ecuaciones. En la parte inferior se ha indicado el error standard del valor estimado, viéndose

cómo aumenta notablemente cuando se emplea la ecuación [1], o sea, la propuesta por Rosenbaum en su forma simplificada, análoga a la de Patterson y Sheldon (12) (17). El error standard del valor estimado permanece dentro de valores razonables aplicando la ecuación propuesta por Cegarra y Puente, incluso para tiempos largos experimentales. Es evidente que mayor exactitud significaría el empleo de la ecuación de Hill (22), pero resulta de manejo complicado. Empleando la interpolación gráfica para simplificar, se pierde en exactitud de medición de la constante de velocidad, como puede verse en la figura 2. De todas formas queda prácticamente excluida la posibilidad de poder determinar coeficientes de difusión, por el hecho de que las fibras experimentales no siempre presentan una sección circular.

t seg $\times 10^{-2}$	C_t (exper.) meq $\cdot g^{-1} \cdot 10^3$	\hat{C}_t (estim.) = f (t)		
		(1)	(2)	(3)
4,5	7,70	9,70	10,13	9,41
9	12,75	13,47	14,47	14,63
18	19,43	18,81	19,10	21,22
36	28,71	26,36	26,27	29,51
72	41,42	37,04	35,30	39,21
144	48,41	52,15	45,31	48,80
252	52,31	(68,11)	(53,24)	(54,70)
504	55,37	(96,26)	(57,29)	(57,50)
∞	57,87	—	(57,87)	(57,87)
error standard del valor		2,86	3,42	1,68
estimado \hat{C}_t		(16,70)	(2,99)	(1,86)

Fig. 1. Tabla de los valores de cinética estimados en comparación con los experimentales empleando las siguientes ecuaciones:

- (1) $\hat{C}_t = K_1 \sqrt{t}$
- (2) $\hat{C}_t = C_{\infty} [1 - f(e^{-K_2 t})]$ (determinados por interpolación)
- (3) $\hat{C}_t = C_{\infty} (1 - e^{-K_3 t})^{1/2}$

Los errores standard entre paréntesis se han obtenido considerando todos los valores estimados, incluidos aquellos dados entre paréntesis.

Ecuación	Método de estimación de la constante de velocidad	Intervalo de seguridad del 95 %
$\hat{C}_t = K_1 \sqrt{t}$	Pendiente de la recta de regresión $y_i = C_t \quad x_i = t$	$0,954 \hat{K}_1 \leq \hat{K}_1 \leq 1,046 \hat{K}_1$ (sólo válido para tiempos cortos)
$\hat{C}_t = C_{\infty} [1 - f(e^{-K_2 t})]$	Media de los valores obtenidos por interpolación	$0,916 \hat{K}_2 \leq \hat{K}_2 \leq 1,084 \hat{K}_2$
$\hat{C}_t = C_{\infty} (1 - e^{-K_3 t})^{1/2}$	Pendiente de la recta de regresión $y_i = \ln (C_{\infty}^2 - C_t^2)$ $x_i = t$	$0,963 \hat{K}_3 \leq \hat{K}_3 \leq 1,037 \hat{K}_3$

Fig. 2. Exactitudes alcanzadas en la determinación de las constantes arbitrarias de velocidad empleando tres ecuaciones distintas para describir la cinética.

La constante arbitraria de velocidad de la ecuación propuesta por Cegarra y Puente (16) viene expresada en

$$\mu\text{eq} \cdot \text{g}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$$

mientras que la pendiente de la recta cuya ecuación resulta de aplicar logaritmos a esta ecuación, viene expresada en

$$C_t \quad \text{seg}^{-1}$$

Comparando las curvas experimentales obtenidas sobre las fibras D y E (figuras 3 y 4) se observa que la cinética de ambas fibras es netamente distinta

$$C_F$$

$$(\text{meq} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 10^3)$$

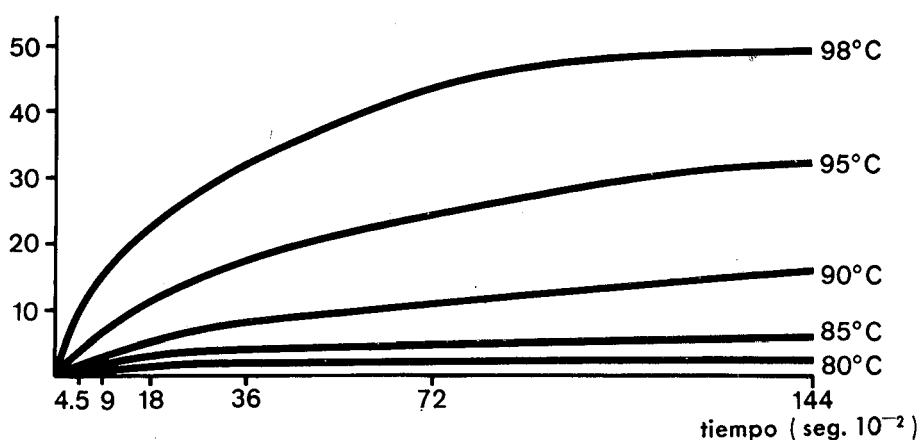


Fig. 3. Curva de sorción del Rojo ®Sandocryl B-2GLE* sobre fibra D en función del tiempo y de la temperatura.

$$C_F$$

$$(\text{meq} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 10^3)$$

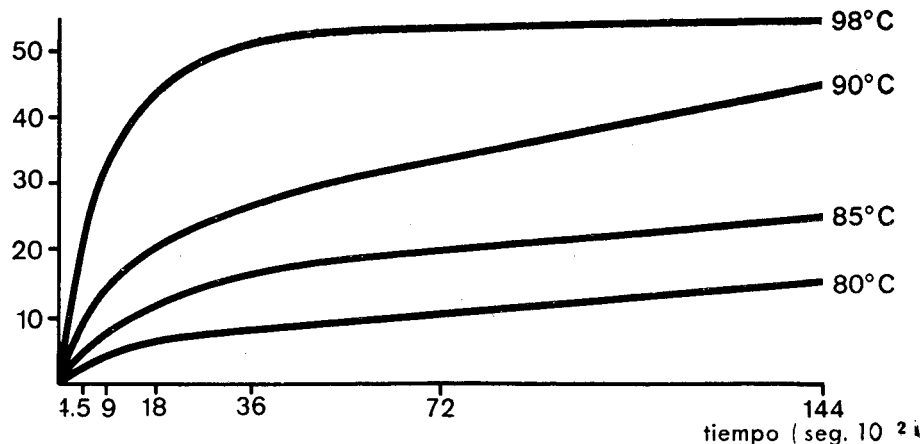


Fig. 4. Curva de sorción del Rojo Sandocryl B-2GLE* sobre fibra E en función del tiempo y de la temperatura.

a cualquiera de las temperaturas ensayadas. En la figura 5 se ilustra la posición relativa de los valores de la constante de velocidad con respecto a la temperatura, para las fibras D, A y E. Tomando sobre el eje de las abcisas los valores $1/T$ y sobre el de las ordenadas $\lg K$, las pendientes de las rectas guardan relación con las correspondientes energías de activación, definida por

$$E = R \frac{d \lg K}{d 1/T}$$

En la figura 5 se aprecia que, para cualquier temperatura del margen estudiado, los valores de las constantes arbitrarias de velocidad de la fibra E se mantienen siempre superiores a los de la fibra A y éstos, a su vez, mayores que

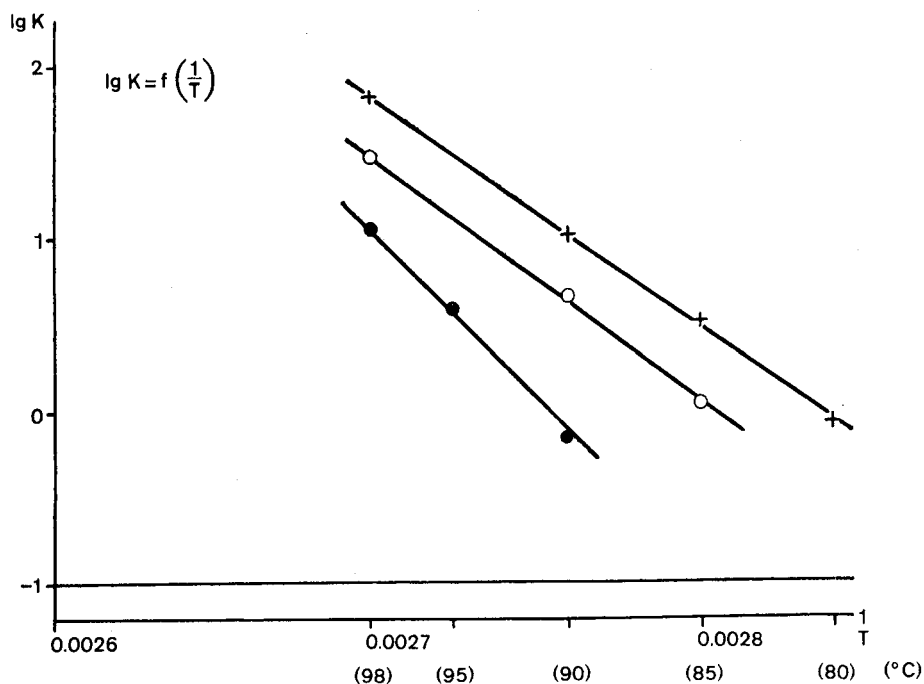


Fig. 5. Relación entre las constantes arbitrarias de velocidad (K) y la temperatura para el Rojo Sandocryl B-2GLE* sobre las fibras D, A y E.

- fibra tipo D
- × fibra tipo E
- fibra tipo A

los de la fibra D. Se obtienen cinéticas comparables, por ejemplo, a una temperatura de 98°C para la fibra D, a una de 95°C para la A y a una de 90°C para la fibra E.

Los valores de las energías de activación son análogas para los colorantes ensayados y sólo varían sensiblemente entre las fibras, como puede verse en la figura 6.

	<i>Pardo Amarillo</i> <i>Sandocryl</i> <i>B-RLE*</i>	<i>Rojo</i> <i>Sandocryl</i> <i>B-2GLE*</i>	<i>Azul</i> <i>Sandocryl</i> <i>B-2GLE*</i>	<i>Promedio</i>
Fibra D	— 93,37	— 86,11	— 79,47	— 86,31
Fibra A	— 72,20	— 67,73	— 72,96	— 70,80
Fibra E	— 61,93	— 63,22	— 64,45	— 63,20

Fig. 6. Energías de activación de las cinéticas de 3 colorantes catiónicos en Kcal · mol⁻¹ para tres fibras diferentes.

Realizando ensayos análogos de cinética con colorantes dispersos, se han obtenido relaciones entre las constantes arbitrarias de velocidad y las temperaturas correspondientes, prácticamente idénticas a las obtenidas con colorantes catiónicos (fig. 7). Para conseguir cinéticas comparables debe bajarse la temperatura de tintura para la fibra E 8° a 10°C por debajo de la correspondiente para la fibra D.

Las energías de activación correspondientes son de nuevo sensiblemente iguales a las obtenidas en los ensayos con colorantes catiónicos, tanto para la fibra D como para la fibra E (fig. 8). El que estas energías sean muy superiores a las correspondientes a ensayos con colorantes dispersos sobre otras fibras sintéticas, por ejemplo, poliestéricas, hace destacar el enorme papel que juega la temperatura sobre las fibras acrílicas, tanto en la tintura con colorantes catiónicos como con dispersos. Desde luego, la migración de estos últimos es en todo caso suficientemente importante para que la igualación no deba depender de la cinética, al contrario de los colorantes catiónicos.

Esta coincidencia en el comportamiento cinético de ambas clases de colorantes en función de las diferentes fibras estudiadas confirma la importancia de la estructura físico-estructural de la fibra, en gran proporción independientemente del contenido en grupos ácidos, sobre la velocidad de difusión de los colorantes básicos, es decir, sobre la velocidad de tintura y, por consiguiente, sobre las posibilidades de igualación.

3.2. Estudio de la adsorción inicial superficial

Las relaciones cinéticas comentadas en el punto 3.1. podrían permitir relacionar el comportamiento tintóreo de diferentes fibras, siempre y cuando al alcanzar una determinada temperatura se tuviera la seguridad de que la cantidad de colorante agotada del baño hasta alcanzar esta temperatura fuera para cada fibra siempre la misma. Es decir, si la cinética de la fibra D a 98°C puede compararse con la de la fibra E a 90°C, es lógico creer que una determinada concentración de colorante que, sobre la fibra D, presente una velocidad de tintura a 98°C para conseguir una buena igualación, presentará también a 90°C sobre la fibra E la misma velocidad de tintura, permitiendo así también conseguir una buena igualación. Ahora bien, ¿es que durante el calentamiento del baño desde 60° hasta 90°C ha sido adsorbida por la fibra E la misma cantidad de colorante que durante el calentamiento del baño desde 60° hasta 98°C en el caso de la fibra D? Esta cantidad de colorante puede ser doblemente importante, ya que por una parte ha sido adsorbida durante un período en que no hay muchas probabilidades de cumplirse la homogeneidad de temperatura mencionada en el punto 2., y, por lo tanto, no es probable que se haya distribuido unifor-

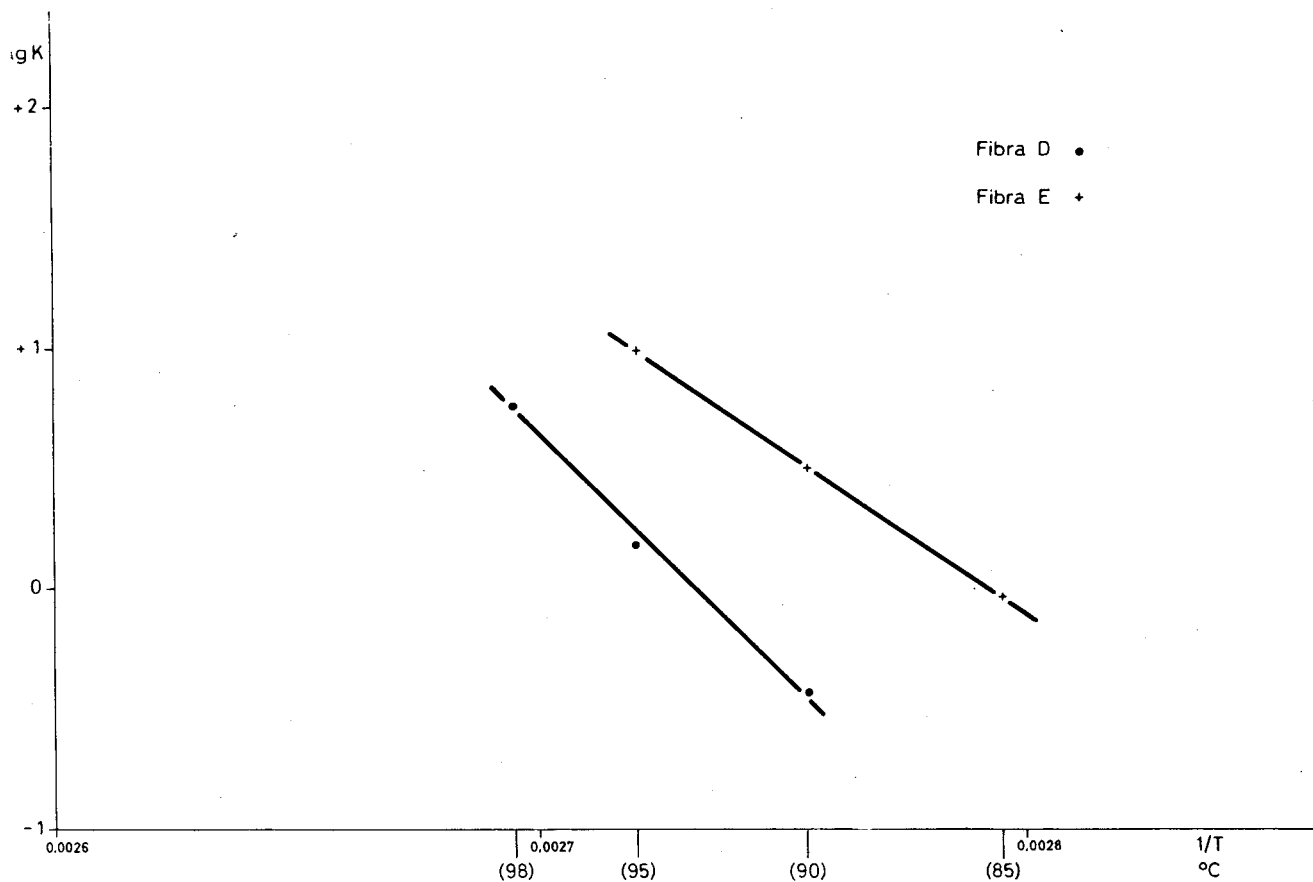


Fig. 7. Relación entre las constantes arbitrarias de velocidad (K_v) y la temperatura para el Rosa brillante
®Foron E-5BP sobre fibras D y E.

Valores de E en Kcal · mol⁻¹

	Colorantes catiónicos	Colorantes dispersos
Fibra D	— 86,31	— 80,37
Fibra E	— 63,20	— 61,14

Fig. 8. Valores de las energías de activación de las cinéticas en Kcal · mol⁻¹ de colorantes catiónicos y colorantes dispersos, para dos fibras diferentes.

memente en todo el lote de materia a teñir; por otra parte, esta cantidad de colorante representa un empobrecimiento del baño de tintura, quedando así afectada la velocidad de agotamiento durante el segundo período de tintura, o sea, cuando se ha conseguido una homogeneidad de temperatura, disminuyendo el tiempo útil y de mayor probabilidad de igualación.

Para conocer con más detalle tales adsorciones iniciales hemos realizado las experiencias siguientes:

En una serie de curvas de agotamiento con concentraciones distintas de colorante en el baño, y en las que se ha seguido un esquema típico de tiempos y temperaturas (calentamiento uniforme del baño desde 60° hasta 98°C a razón de 1°C/1 mín) se ha observado que las cantidades adsorbidas por la fibra hasta una determinada temperatura podían relacionarse con las concentraciones de colorante iniciales en el baño según una curva asintótica con respecto a un eje paralelo al OX, sobre el que se representaron las concentraciones de colorante en el baño. En la figura 9 puede verse un ejemplo de las curvas obtenidas con los valores de concentración de colorante adsorbido hasta alcanzar los 98°C por la fibra D (C₀) en función de la concentración de colorante presente en el baño al iniciar los ensayos (C_B). Variando la velocidad de calentamiento entre límites de uso práctico (1°C/2 min hasta 2°C/1 min) y cambiando la proporción de baño (1 : 40 hasta 1 : 100), los valores de C₀ obtenidos eran prácticamente iguales.

Ha sido posible relacionar los valores C₀ y C_B según una expresión del tipo

$$\frac{1}{C_0} = a + b \cdot \frac{1}{C_B} \quad (i)$$

en la que los valores *a* representan la inversa de la concentración límite adsorbida bajo las mismas condiciones por la fibra, cuando se añadía al baño una concentración prácticamente infinita de colorantes. Llamando, por lo tanto

$$a = \frac{1}{C_{0, \infty}}$$

$$b = \operatorname{tg} \beta$$

y

siendo β el ángulo formado con el eje OX por la recta representativa de la función (i), se obtiene una ecuación del tipo

$$\frac{1}{C_0} = \frac{1}{C_{0, \infty}} + \operatorname{tg} \beta \cdot \frac{1}{C_B} \quad (ii)$$

En la figura 10 puede verse la influencia de la fibra sobre los valores de C₀, como ejemplo de las experiencias realizadas, mientras que la figura 11 muestra

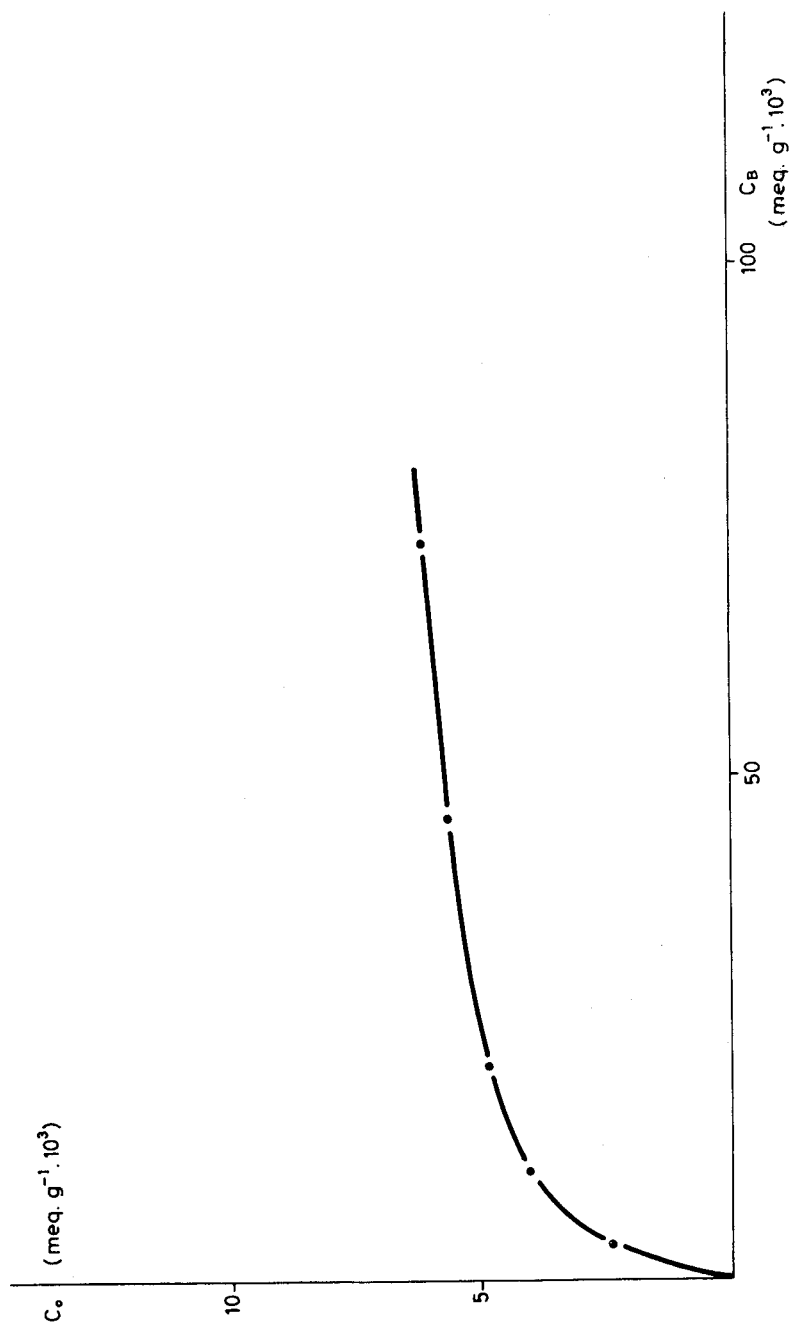


Fig. 9. Relación entre C_0 y C_a para el Pardo Amarillo Sandocryl B-RLE* sobre fibra D, considerando la temperatura límite de calefacción de 98°C, a pH = 4'5.

Fibra D					Fibra E			
C _B	C _O				C _B	C _O		
	a 85°C	a 90°C	a 95°C	a 98°C		a 80°C	a 90°C	a 98°C
9,18	1,04	1,64	2,46	3,54	5,07	3,04	4,76	—
					10,14	5,68	8,11	—
18,36	1,30	2,05	3,07	4,42	20,28	5,78	11,05	18,75
27,54	1,42	2,24	3,35	4,82	40,56	5,88	11,65	23,70
					81,12	6,36	12,48	25,15
45,90	1,53	2,41	3,62	5,21	101,40	—	—	25,95
∞	1,74	2,73	4,12	5,91	∞	6,92	13,70	28,80
tg β	3,56	2,23	1,51	1,03		1,02	0,67	0,40

Fig. 10. Valores C_O en función de C_B, del tipo de fibra y de la temperatura final de calentamiento, para el Rojo Sandocryl B-2GLE* (proporción de baño 1:40; pH = 4,5), y valores de los parámetros C_{O,∞} y tg β obtenidos por análisis de la regresión dada por la ecuación

$$\frac{1}{C_O} = \frac{1}{C_{O,\infty}} + \operatorname{tg} \beta \frac{1}{C_B}$$

Valores de C_O y de C_B en meq · g⁻¹ · 10³

<i>Colorante Sandocryl</i>							
<i>Pardo Amarillo B-RLE*</i>		<i>Rojo B-2GLE*</i>		<i>Azul B-2GLE*</i>		<i>Azul B-3G</i>	
C_B	C_0	C_B	C_0	C_B	C_0	C_B	C_0
1,52	1,23	1,38	1,09	1,23	0,97	—	—
10,62	4,00	9,18	3,54	7,36	2,83	16,87	7,76
21,24	4,88	18,36	4,42	12,27	3,25	23,01	8,05
30,40	5,12	27,54	4,82	20,45	3,78	38,35	9,40
45,51	5,69	45,90	5,21	—	—	—	—
∞	6,38	∞	5,91	∞	4,54	∞	10,75
$\lg \beta$	0,998	1,031		0,99		0,607	

Fig. 11. Valores de C_0 en función de C_B y del colorante empleado, en $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 10^3$ sobre fibra tipo D, así como valores de los parámetros $C_{0,\infty}$ y $\lg \beta$ obtenidos por análisis de la regresión dada por la ecuación de la fig. 10. (Temperatura final de calentamiento: 98°C.)

los diferentes valores de C_0 en función de C_B al alcanzar los 98°C para cuatro colorantes sobre la fibra D.

Indudablemente sería inapropiado interpretar esta adsorción como correlacionada con un equilibrio termodinámico isotérmico entre las concentraciones de colorante sobre la fibra y en el baño. En el caso que nos ocupa se trata sin duda alguna de una adsorción superficial por carga eléctrica de la fibra acelerando el agotamiento en las primeras etapas de tintura y que sin duda alguna depende de la cantidad de colorante presente en el baño, como así también de la constante de ionización de los grupos ácidos de la fibra. Ello nos viene confirmado por los siguientes hechos:

- a) bloqueando los grupos aniónicos de la fibra previamente a las experiencias por un agente de catión activo o mediante cationes de difícil ionización (Ba, Pb, etc.) se reducen los valores de C_0 hasta anularlos incluso;
- b) al determinar curvas de velocidad de tintura, especialmente con cantidades finitas de colorante en el baño, se ha observado que las diferencias entre los valores C_t experimentales y los estimados es siempre positiva para tiempos muy cortos, haciendo suponer que estos valores C_t corresponden a una curva más acelerada que pronto se hace asintótica a una paralela al eje OX. A partir de esta asintota se inicia la curva de la cinética, representativa del proceso propio de difusión, la cual, prolongándola por debajo de la asintota, viene a cortar al eje OX por la derecha del punto (0,0). El valor de la distancia entre la asintota y el eje OX guarda una muy buena correlación con los valores C_0 obtenidos según se ha descrito anteriormente;
- c) los cortes microscópicos de las muestras empleadas en la determinación de C_0 han mostrado que no había penetración acusable del colorante en la fibra.

Así, pues, estos valores C_0 significan, en nuestro caso concreto, una corrección a aportar a la cinética, a sustraer de los valores C_B cuando se quiera considerar la concentración residual efectivamente útil en el baño para conseguir una determinada velocidad de agotamiento a una temperatura dada, con miras a la igualación.

Resulta, además, sumamente interesante comparar los agotamientos en % de colorante inicial en el baño para distintos valores de C_B sobre las fibras D y E al alcanzar diversas temperaturas. En la figura 12 se han indicado aquellos valores de C_B que, para cada fibra, proporcionan un agotamiento del 10 % y del 50 % en función del margen de temperaturas que se ha atravesado en la primera fase de tintura. Primeramente observaremos el margen de temperaturas 60° — 98°C. En el baño con

$$C_B = 53.02 \times 10^{-3} \text{ meq. g}^{-1}$$

la fibra D provoca un agotamiento del 10 %, o sea,

$$C_0 = 5.30 \times 10^{-3} \text{ meq. g}^{-1}$$

quedando disponibles en el baño al alcanzar los 98°

$$C_B - C_0 = 47.72 \times 10^{-3} \text{ meq. g}^{-1}$$

<i>Margen de temperaturas</i>	<i>sobre fibra D</i>		<i>sobre fibra E</i>	
	<i>para 10 % agotamiento</i>	<i>para 50 % agotamiento</i>	<i>para 10 % agotamiento</i>	<i>para 50 % agotamiento</i>
60°-80°C	—	—	62,20	6,78
60°-85°C	11,21	1	—	—
60°-90°C	21,21	1	127,90	16,58
60°-95°C	35,01	2,02	—	—
60°-98°C	53,02	5,72	276,10	46,10

Fig. 12. Valores de C_b en $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 10^3$ para el Rojo Sandocryl B-2G1E* necesarios para conseguir un agotamiento del 10 % o del 50 % sobre las fibras D y E durante el calentamiento del baño de tintura dentro del margen de temperaturas indicado.

mientras que en un baño con

$$C_B = 46.10 \times 10^{-3} \text{ meq. g}^{-1}$$

la fibra E provoca un agotamiento del 50 %, o sea,

$$C_0 = 23.05 \times 10^{-3} \text{ meq. g}^{-1}$$

quedando la misma cantidad disponible para agotar durante el período de tintura a 98°C. Así, pues, partiendo de cantidades C_B prácticamente semejantes, las cantidades de colorante que agotan antes y después de haber alcanzado los 98°C están en relación 1:9 para la fibra D, mientras para la fibra E la relación es de 1:1.

Por otra parte, el límite superior del margen de temperaturas necesario para conseguir sobre la fibra E un agotamiento del 10 % con una C_B semejante a la que sobre la fibra D da un tal agotamiento entre 60° y 98°C, debe reducirse drásticamente hasta algo por debajo de los 80°C.

En resumen: se ha visto del estudio de las cinéticas que sobre la fibra E se conseguían cinéticas comparables a las de la fibra D disminuyendo la temperatura de aprox. 8—10°C; además, en el estudio de las adsorciones superficiales iniciales esta diferencia llega a alcanzar unos 20°C, si descamos conseguir agotamientos comparables sobre las dos fibras en el primer período de tintura, especialmente cuando los valores de C_B se van haciendo pequeños.

Así, pues, es de suponer que empleando cantidades suficientemente elevadas de colorante, ambas fibras podrán teñirse con buenas probabilidades de igualación a 98°, mientras que a medida que disminuimos la concentración de colorante añadida al baño de tintura, las temperaturas de tintura diferirán progresivamente hasta un promedio de unos 10°C, pudiendo alcanzar esta diferencia hasta, aproximadamente, 20°C en concentraciones muy débiles de colorante. En los capítulos siguientes se tratará de fijar exactamente cuál es el decalaje de temperaturas en función de las cantidades de colorante C_B , teniéndose en cuenta las relaciones cinéticas y de adsorción inicial para elaborar un criterio de igualación.

4. Igualación como probabilidad

Aceptando que en las condiciones prácticas no todas las fibras se encuentran en inmediatas condiciones de cumplir con las homogeneidades mencionadas en el capítulo 2., se deduce que a medida que se avanza en la tintura y especialmente al llegar a una dada temperatura de tintura, determinadas fibras se encontrarán con una cantidad de colorante ya adsorbido en su superficie, mientras que otras que habrán entrado en las condiciones de contacto homogéneo o de temperatura regular después de haber transcurrido cierto tiempo de tintura, habrán adsorbido una cantidad menor, hasta casos extremos en que por primera vez, en este momento, estarán en condiciones de poder adsorber colorante. El problema es desde luego de reducidas proporciones si en tal momento, el baño de tintura no ha sufrido apenas pérdida de concentración de colorante, en otras palabras, si la concentración era inicialmente suficiente. El problema, empero, se agrava a medida que el agotamiento sufrido en el baño significa una proporción importante frente a la cantidad inicial.

4.1. Repartición del colorante inicial

Refirámonos para concretar, a dos casos que simultáneamente están presentes en el baño de tintura en el momento de alcanzar la temperatura de tintura:

caso de las fibras que han adsorbido la cantidad normal de colorante y el de aquellas que todavía no han adsorbido colorante alguno, mientras que el baño de tintura ha perdido ya una parte de colorante, correspondiente a aquella adsorbida por las fibras en el primer caso. En este momento, que llamaremos t_0 , nos encontramos pues, frente a dos curvas de subida de colorante, como puede verse en la figura 13, que podemos suponer que son idénticas, pero una de ellas con el eje de ordenadas desplazado en t_0 respecto la otra. Este segundo eje de ordenadas corta la curva de la izquierda en un punto correspondiente a la cantidad de colorante C_0 . Ambas curvas tienden a encontrarse en el infinito, la diferencia se va haciendo muy pequeña cuanto mayor sea t , o sea, el tiempo necesario para llegar a agotar el colorante disponible. Al llegar al agotamiento, la cantidad total de colorante Q_B se habrá repartido en dos que llamaremos Q_1 y Q_2 , la primera sobre la fibra que ya había adsorbido colorante en el momento t_0 y la segunda sobre la fibra que sólo ha partir de t_0 ha empezado a adsorber colorante. Es lógico que se cumple

$$Q_B = Q_1 + Q_2$$

y exprimiendo estas cantidades en concentraciones sobre peso de fibra, y suponiendo que existe el mismo número de fibras 1 que de fibras 2, resulta

$$C_B = \frac{C_1}{2} + \frac{C_2}{2} \quad (1)$$

En rigor, las dos curvas de la figura 13 no son idénticas, dado que las constantes arbitrarias de velocidad disminuyen con la concentración de colorante en el baño (11) (19). Sin embargo, se ha constatado que la relación entre el tiempo

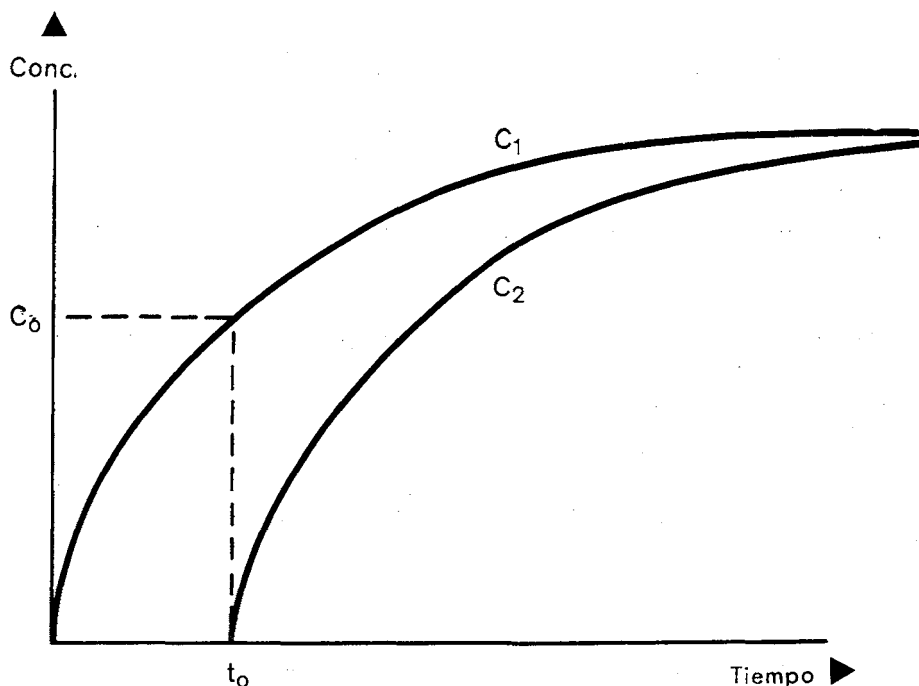


Fig. 13. Representación gráfica de las curvas de subida de un colorante básico sobre dos fibras, una de las cuales ha entrado en contacto con el baño más tarde que la otra.

real de agotamiento de una cantidad finita de colorante en el baño (en la fig. 14 indicado como t'_d) y el correspondiente t'_o es prácticamente igual a la relación t_d/t_o , determinando estos dos últimos valores sobre la curva de la cinética a concentración infinita de colorante. Dadas estas condiciones y por la simplificación que ello significa, podemos considerar que las dos curvas de la figura 13 son iguales.

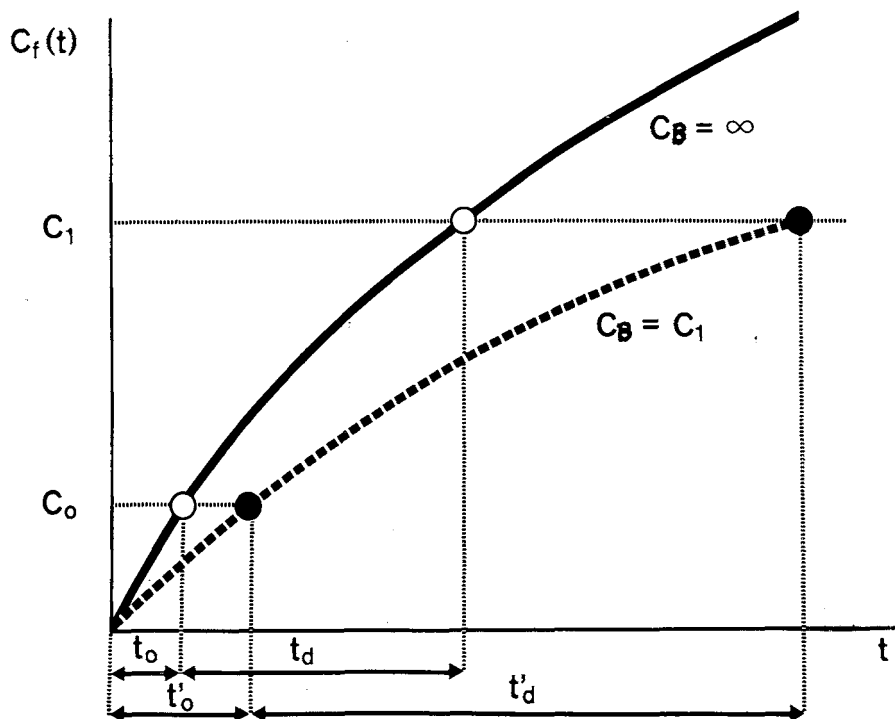


Fig. 14. Curvas de sorción de colorante en función de la cantidad de colorante inicial en el baño, manteniendo constante la temperatura.

En este caso, una disminución de la diferencia entre C_1 y C_2 significará también una disminución de la diferencia de velocidades, diferencia que será siempre negativa dado que para un mismo valor de t , la tangente a la curva C_2 tiene siempre mayor pendiente que la tangente a la curva C_1 . Todavía variará en mayor proporción, pero siempre tendiendo a cero, la diferencia de deceleraciones o aceleraciones negativas, de forma tal que, como veremos más adelante, estos valores de diferencias de aceleraciones negativas varían en potencias de 10 para variaciones relativamente pequeñas de C_B . Esta diferencia de deceleraciones la hemos tomado como función representativa de la probabilidad de igualación, habiéndola denominado L y viniendo representada por

$$L = -\frac{K^2}{S^4} \left[\frac{S^4 - C_2^4}{C_2^3} - \frac{S^4 - C_1^4}{C_1^3} \right]$$

4.2. Concepto de proporción de homogeneidad

Si ahora queremos determinar en qué momento, o sea, para qué concentración de colorante en el baño, el valor L no será estadísticamente distinto de un valor tomado como suficientemente pequeño en la práctica, es necesario determinar cuáles son las posibles oscilaciones entre C_1 y C_2 , cumpliéndose siempre una igualdad del tipo (1). Desde luego, bastará para ello considerar que el lote de materia a teñir consta de una parte α que se tiñe según la curva C_1 de la figura 13, mientras que el resto, o sea $(1 - \alpha)$, lo hará según la curva C_2 . En este caso la igualdad (1) se convierte en

$$C_1 \cdot \alpha + C_2 (1 - \alpha) = C_B \quad (3)$$

en donde α puede ser cualquier valor comprendido entre 0 y 1, no pudiendo ser pero igual a 0 porque siempre habrá alguna parte del lote que desde el principio estará en contacto con el baño. El caso $\alpha = 1$ no entra tampoco en consideración, por significar las condiciones ideales de tintura bajo las que no sería posible conseguir una tintura mal igualada.

Por otra parte, los valores C_0 , C_1 y C_2 se encuentran relacionados por la ecuación que hemos adoptado como representativa de la cinética, ya que en efecto, expresando esta ecuación en su forma logarítmica y denominando, para simplificar,

$$b = - \frac{2 K}{S^2}$$

se cumplen en cualquier tiempo referido a las coordenadas de la curva C_1 en en la fig. 13 las igualdades siguientes:

$$\ln(S^2 - C_1^2) = \ln S^2 + b \cdot t$$

$$\ln(S^2 - C_2^2) = \ln S^2 + b (t - t_0)$$

$$\ln(S^2 - C_0^2) = \ln S^2 + b \cdot t_0$$

de las que se deduce

$$C_2^2 = S^2 \frac{C_1^2 - C_0^2}{S^2 - C_0^2} \quad (4)$$

Así, pues, para una fibra determinada y para una temperatura dada se puede calcular el valor de C_0 correspondiente a cada valor de C_B por la ecuación que describe la adsorción inicial, tal como se ha indicado en 3.2. Para cada uno de los pares de valores C_B y C_0 obtenidos, pueden determinarse los posibles de C_1 y C_2 resolviendo el sistema de ecuaciones formado por las (3) y (4), para valores de α equidistantes (en nuestros cálculos hemos dado a α los valores 0'1, 0'2, 0'3, ..., 0'9, o sea hemos considerado 9 posibilidades distintas de homogeneidad de contacto baño/fibra); así, para cada par de valores C_B y C_0 obtenemos nueve pares de valores C_1 y C_2 . Determinando los 9 valores posibles de L correspondientes, según la ecuación (2) para cada valor de C_B , es posible consecuentemente conocer las posibles desviaciones de L , en base a determinar el valor medio de L (\bar{L}) y la desviación standard (s) y, de ésta, el error standard de la media (SE de \bar{L}), que en nuestro caso vale

$$SE \text{ de } L = \frac{s}{\sqrt{9}} = \frac{s}{3}$$

En este momento se pueden emprender dos caminos diversos:

- comparar el coeficiente de variación (VC) de cada valor de C_B , estimando cuál es el valor mínimo de C_B cuyo VC no supera un porcentaje prefijado

$$(\text{el coeficiente de variación viene expresado por } VC = \frac{s \cdot 100}{L})$$

- comparar los valores L con aquellos resultantes de valores C_1 y C_2 que representen una diferencia colorística suficientemente pequeña. Este es el procedimiento que hemos escogido y que se describe a continuación.

Ante todo se debe establecer cuál es el valor que podemos aceptar como suficientemente pequeño en la práctica colorística. Para tinturas obtenidas con un solo colorante, se sabe que una diferencia de intensidad inferior al 5 % no se acusa más en observación visual. En el caso de combinaciones de colorantes, este límite oscila entre 1 % - 2 % para cada uno de los componentes. Para ello, basta calcular el valor de L teórico ($LS = L$ tipo) correspondiente a los valores teóricos límites de C_1 y C_2 entre los que debe cumplirse

$$C_1 = C_2 \left(1 + \frac{d}{100} \right)$$

en donde d es la diferencia prevista expresada en %. Para el cálculo de LS se emplea la ecuación (2). Así, para una diferencia $d = 1$ %:

$$C_1 = C_2 \times 1.01$$

lo que con gran aproximación se cumple para cada valor de C_B si hacemos

$$C_1 = C_B \left(1 + \frac{0.5 \cdot d}{100} \right)$$

y

$$C_2 = C_B \left(1 - \frac{0.5 \cdot d}{100} \right)$$

Un análisis de los valores t de Student (23) nos permitirá para cada C_B conocer cuando L no es significativamente distinto de LS a un dado nivel de probabilidades y , por lo tanto, determinar con qué probabilidad un determinado valor de C_B puede proporcionar irregularidades de igualación que sean del orden del 1 %, del 2 % o del nivel de diferencias que se desee.

En la fig. 15 vemos esquemáticamente los pasos necesarios para llegar a tales resultados, sin entrar aquí en mayores detalles sobre el desarrollo de tales cálculos.

$$a) C_0 \quad \frac{1}{C_0} = \frac{1}{C_{0,\infty}} + \operatorname{tg} \beta \frac{1}{C_B}$$

$$b) C_1 \text{ y } C_2 \quad \left. \begin{aligned} C_1 \alpha + C_2 (1-\alpha) &= C_B \\ C_2^2 &= S^2 \frac{C_1^2 - C_0^2}{S^2 - C_0^2} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{para } 0 < \alpha < 1 \\ &\alpha = 0.1 - 0.2 - 0.3 - \dots - 0.9 \\ &n = 9 \end{aligned}$$

$$c) \left[L \right]_{\alpha=0.9}^{\alpha=0.1} = [Acc_1 - Acc_2] = \left[-\frac{K^2}{S^4} \left(\frac{S^4 - C_1^4}{C_1^3} - \frac{S^4 - C_2^4}{C_2^3} \right) \right]_{\alpha=0.9}^{\alpha=0.1}$$

$$d) s^2 = \sum \left(\left[L \right]_{\alpha} - \bar{L} \right)^2 / 8 \quad S.E. \text{ de } \bar{L} = \frac{s}{\sqrt{9}} = \frac{s}{3}$$

$$t = \frac{\bar{L} - LS}{s/3} \quad \text{compárese con } t \text{ (tablas)}$$

e) El valor de C_B correspondiente a $t < t \text{ (tablas)}$ es el

límite inferior de concentración

Fig. 15. Etapas de cálculo necesarias para la determinación del límite inferior de concentración de colorante C_B necesario para obtener bajo todas las posibles condiciones de homogeneidad de contacto baño/fibra diferencias de tintura no superiores a una «diferencia tipo» d (normalmente 1 % para que no sean perceptibles en examen visual).

4.3. Propiedades del valor potencial de igualación

El valor L cumple precisamente con las condiciones que hemos exigido en el § 2 para un parámetro que fuera representativo del poder de igualación. En efecto, L es una función de K_V , C_0 , C_B y α , siendo K_V una magnitud característica de la cinética, C_0 de la adsorción y α representativo de las homogeneidades de contacto fibra/baño y de temperatura. A su vez, K_V y C_0 son función de la fibra, de temperatura y del colorante, aparte que esas dos magnitudes pueden modificarse según adiciones efectuadas al baño de tintura y/o tratamientos previos de la fibra, a través de lo cual podemos llegar a definir las acciones siguientes, entre otras:

- concentración de ácido y sales, mejor dicho, de aniones típicos como por ejemplo sulfato, y cationes como H , Na , etc. Estos iones podrán afectar tanto la adsorción como la cinética, por sus acciones conocidas sobre el grado de ionización del colorante y de los grupos ácidos de la fibra;
- adición de retardantes catiónicos, compitiendo con el colorante para ser adsorbidos por la fibra, disminuyendo así C_0 , como modificando la cinética haciendo disminuir K_V . Si C_0 llega a hacerse igual a cero, la desviación standard de los valores L disminuye, pero al mismo tiempo disminuye en mayor proporción el valor $L - LS$. Si al mismo tiempo disminuye K_V ,

aumentan las probabilidades que a menor C_B , L no sea significativamente distinto de LS ;

- adición de retardantes aniónicos, siendo su acción sobre los parámetros L y SE de L análogos a la de los retardantes catiónicos, pero en razón a impedir la ionización del colorante y retardarla al alcanzar la temperatura de tintura.

Para ambas acciones mencionadas inherentes a los retardantes, es posible de la forma propuesta distinguir si los productos auxiliares que se estudian poseen una acción más marcada como frenadores (modificadores de la cinética), bloqueadores (modificadores de C_0 , o sea de la adsorción), etc.

Otra influencia interesante de estos parámetros relacionado con la superficie específica de la fibra, debiendo influenciar indudablemente los valores de C_0 directamente y de K_V indirectamente. Esperamos poder dar cuenta dentro de algún tiempo de las experiencias que se están realizando con respecto a tales influencias.

4.4. Concentraciones de colorante comparables

Así, pues, de las consideraciones anteriores debe ser posible para una fibra dada y a una temperatura preestablecida, conocer los valores de L y de t de Student correspondientes a una gama de valores C_B correspondientes a un colorante, aceptando una «diferencia tipo» d dada. En la fig. 16 mostramos una representación gráfica de tal dependencia, dando así posibilidad de agrupar las concentraciones de cualquier colorante de acuerdo con los valores de L correspondientes a valores de LS para dados niveles de d . Estas concentraciones serán equivalentes en cuanto a su comportamiento con respecto a las posibilidades de igualación.

Para los colorantes ®Sandocryl se ha hecho una tal correspondencia, dando una determinada cifra, llamada «cifra de concentración CCN», de la fibra y de la temperatura, o bien para una temperatura de tintura única, por ejemplo 96°-98°C como ebullición práctica, L es función de la fibra, de CCN y de la concentración de producto retardante o igualizante en el baño de tintura. Veamos en la fig. 17 una de estas correspondencias entre los valores de L y las cifras de concentración (CCN), en función de la temperatura, para la fibra tipo D. Desde luego, sólo aquellas concentraciones superiores a aquella cuyo L no sea significativamente distinto de LS , cumplen con la garantía suficiente de igualación. La fig. 18 muestra otra correspondencia entre L y CCN en función de la fibra, para una misma temperatura.

Si consideramos el caso inverso, será posible determinar a qué temperatura deberá teñirse una concentración de colorante correspondiente a una determinada CCN, para tener las máximas garantías de igualación. De esta forma ha sido posible relacionar las CCN con la temperatura de tintura para cualquier fibra acrílica, o bien relacionar la concentración retardante con cada CCN para cada fibra acrílica.

5. Grupos ácidos de las fibras acrílicas y su relación con la igualación

Llegados a este punto, resulta interesante intentar relacionar la cantidad de grupos ácidos de la fibra con las probabilidades de igualación, o por lo menos ver si puede existir una tal relación.

Como era de esperar, para un tipo determinado de fibra acrílica se consigue

$C_B(\text{meq. g}^{-1} \cdot 10^3)$

CCN

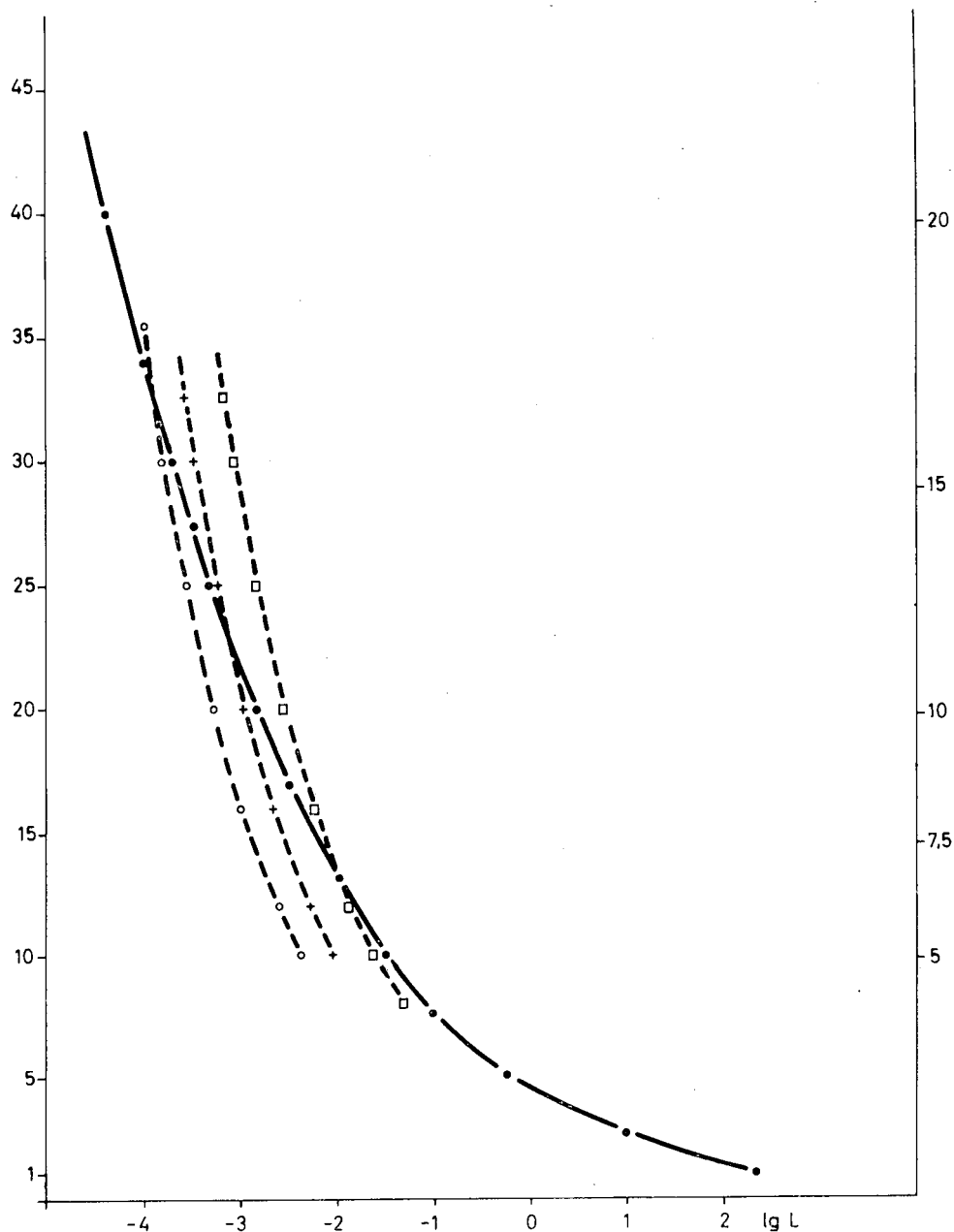


Fig. 16. Relación entre los valores de concentración inicial de colorante en el baño de tintura (C_B) y los correspondientes de $\lg L$, en comparación con los valores $\lg LS$ para diferencias d del 1 %, del 2 % y del 5 %. Para C_B mayor que 32×10^{-3} meq. g $^{-1}$, las máximas diferencias posibles entre C_1 y C_2 son menores del 1 %. Pardo Amarillo Sandocryl B-RLE*, sobre fibra D; temperatura de tintura: 98°C.

- curva de valores L
- valores LS para $d = 5\%$
- + valores LS para $d = 2\%$
- valores LS para $d = 1\%$

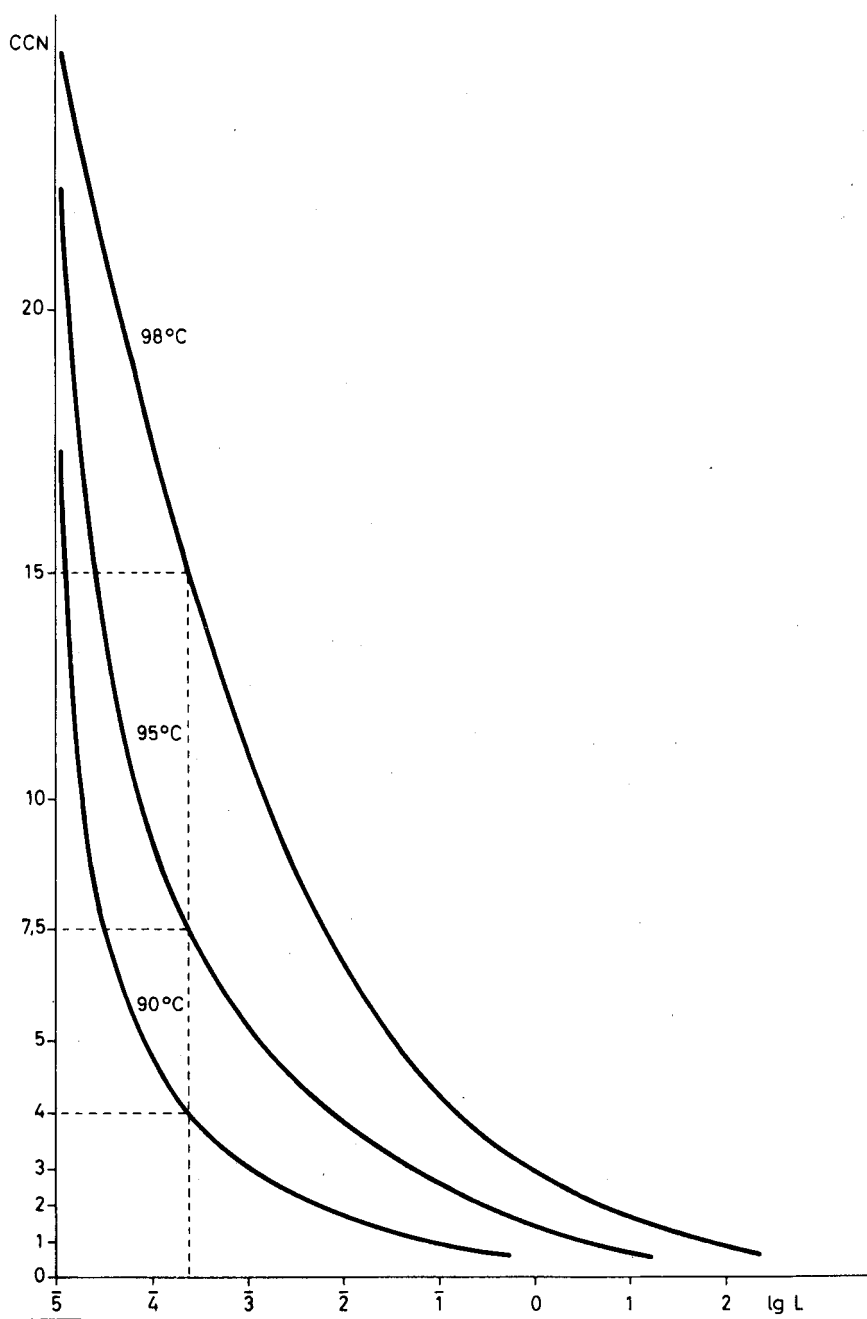


Fig. 17. Valores de $\lg L$ en función de la cifra de concentración (C.C.N.) y de la temperatura, para una determinada fibra (fibra tipo D).

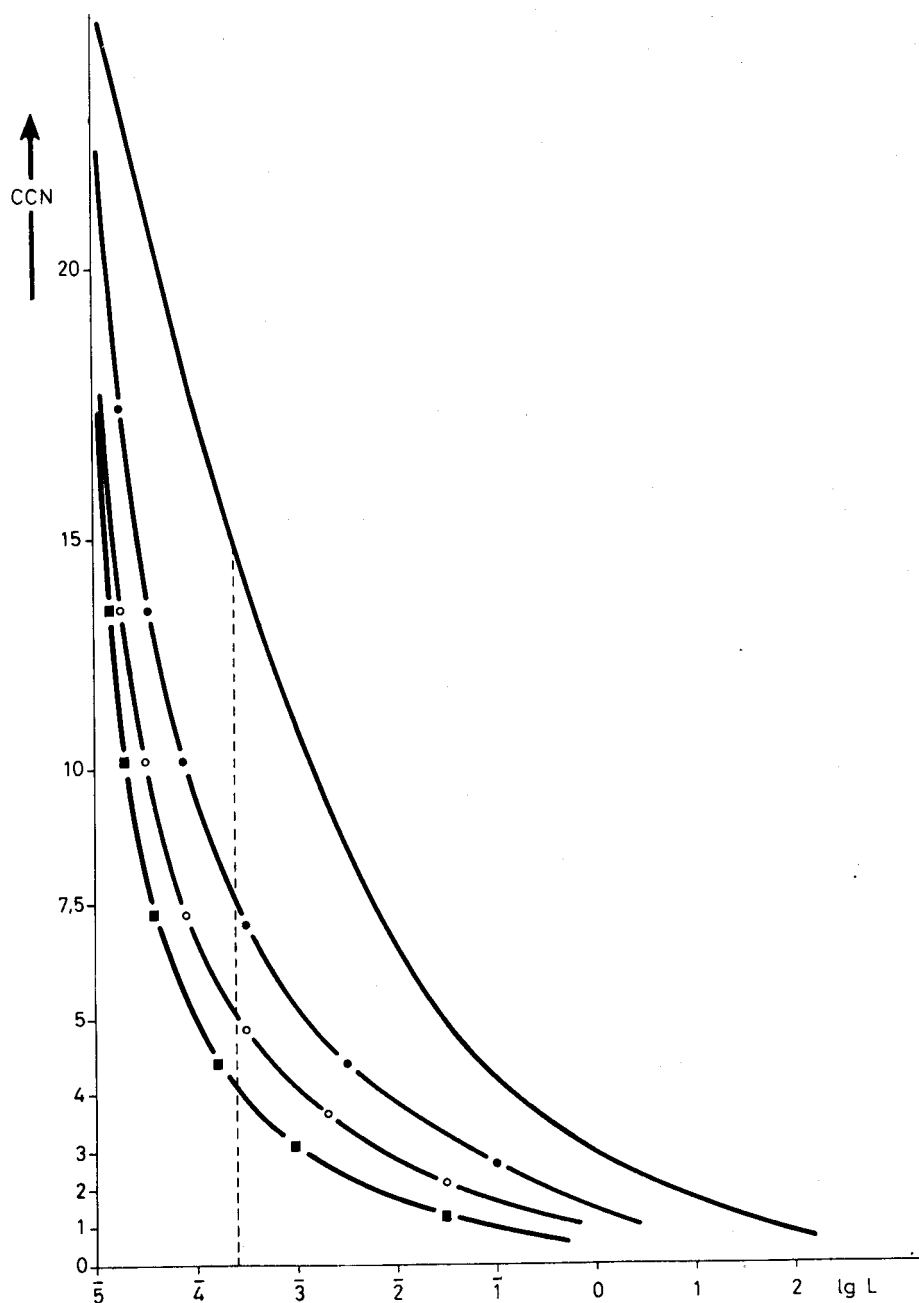


Fig. 18. Valores de L en función de las cifras de concentración (C.C.N.) y de la fibra, para una determinada temperatura (90°C)

- fibra tipo E
- fibra tipo Cr
- fibra tipo A
- fibra tipo D

la misma saturación de colorante a prácticamente cualquier temperatura. Las curvas mostradas en las figs. 3 y 4 coinciden todas en un mismo punto, a condición de elegir un tiempo suficientemente largo. Comparando las saturaciones de diferentes fibras, por ejemplo, en las curvas mencionadas de la fibra tipo D y tipo E, se aprecia en seguida que tales saturaciones no guardan en absoluto relación con el defasado de temperaturas observado en la cinética (§ 3.1) ni con las diferencias de temperaturas para obtener valores C_0/C_B comparables (§ 3.2), y por lo tanto, tampoco con las diferencias de los valores L para una misma temperatura y para una determinada concentración de colorantes.

Mediante titulaciones de las fibras, se observó que los valores obtenidos coincidían perfectamente con los repetidamente mencionados en la literatura, pero que éstos se mantenían todos por debajo de las cantidades de colorante necesarias para saturar la fibra. Esto podía llegar a confirmar la creencia de que los colorantes catiónicos en gran proporción forman una unión salina con los grupos ácidos, pero en parte se disolvían meramente en la fibra.

Efectuando titulaciones de grupos ácidos sobre fibras saturadas previamente con colorante, se observó que podían titrarse una cantidad todavía notable de grupos, como si una parte de éstos no se encontraran bloqueados por moléculas de colorante, contrariamente a la hipótesis anterior, o bien como si la sosa cáustica empleada en la titulación fuera capaz de desplazar una determinada cantidad de colorante.

Por experiencia se sabe que mediante tratamientos ácidos o en presencia de ciertas cantidades iones Na^+ , o bien mediante control de pH y adiciones de iones Na^+ en el baño de tintura, es posible influenciar la velocidad de tintura. Era lógico, pues, pensar que en el caso de la fibra contenga grupos ácidos en forma de sal sódica, éstos no podían ser medidos por titulación alcalina. Efectuando diversos tratamientos de las fibras examinadas, nos dimos cuenta que las titulaciones daban resultados distintos para una misma fibra, según tratamiento. Así, por ejemplo, mediante un tratamiento la ebullición en presencia de concentraciones crecientes de acetato sódico en medio ligeramente ácido, las titulaciones proporcionaban concentraciones decrecientes de equivalentes-ácidos de la fibra. Inversamente, las cantidades de equivalentes-ácido por unidad de peso de fibra, crecían cuando se sometía la fibra a tratamientos previos en baño conteniendo concentraciones crecientes de ácido acético o fórmico. Por encima de una determinada concentración de ácido, la cantidad de equivalentes-ácido permaneció constante para cada fibra, siendo para las fibras tipo D y E superiores a la cantidad de equivalentes-colorante a la saturación, y para la fibra tipo A prácticamente igual a esta cantidad.

Estos resultados pueden verse en la fig. 19. Obsérvese que para las fibras tipo D y E la suma de microequivalentes g^{-1} de colorante y de grupos ácido libres de la fibra saturada coincide bastante exactamente con los μ equiv. g^{-1} correspondientes a los grupos ácido de una fibra no teñida. Una anomalía viene representada por la fibra tipo A, en la que las tres cantidades coinciden sensiblemente. No es de excluir que la proporción entre grupos ácidos «titrables» de una fibra saturada y la cantidad de colorante necesario para llegar a saturar la fibra guarde una cierta correlación con la energía necesaria para deshacer de nuevo la unión colorante-fibra. Para comprobarlo hemos efectuado dos pruebas:

- migración,
- vaporizado a $130^{\circ}C$.

En la misma fig. 19 se ven los resultados de ambas pruebas. Como era de esperar, la fibra tipo A permite una migración indudablemente superior a las otras dos, propiedad ya conocida de esta fibra que, por otra parte, presenta un mayor

	<i>fibra D</i>		<i>fibra E</i>		<i>fibra A</i>	
	($\mu\text{eq/g sustrato}$)	CV	($\mu\text{eq/g sustrato}$)	CV	($\mu\text{eq/g sustrato}$)	CV
Cantidad total de grupos ácidos	103,7	5,0 %	122,1	2,5 %	51,4	9,7 %
Cantidad de colorante sobre fibra al equilibrio con $C_B = \infty$ (saturación)	70,5	2,3 %	67,9	2,8 %	53,0	2,5 %
Grupos ácidos titrables sobre fibra saturada	30,0	7,5 %	42,1	18,3 %	50,2	7,1 %
Después de migración						
colorante s/fibra teñida	45,0	—	40,0	—	38,0	—
colorante s/fibra blanca	26,0	—	28,0	—	37,0	—
Prueba de vaporizado a 130°C						
cambio matiz (promedio)	4,90		4,95		3,95	
sangrado (promedio)	4,25		4,30		3,35	
Solidez a la luz (promedio)	6-7		6-7		6-7	

Fig. 19. Comparación entre cantidad de grupos ácidos titrables de 3 fibras, los valores de saturación con colorante, en correlación con pruebas características sobre fortaleza de la unión colorante-fibra.

transferimiento de colorante sobre la materia blanca testigo en la prueba de vaporización. Hay que hacer notar que esta prueba de vaporizado se ha efectuado a una temperatura indudablemente superior a la empleada en la práctica. Las solideces a la luz dadas en la parte inferior de la figura 19 demuestran que, a pesar de ello, la unión colorante-fibra es en todo caso siempre suficiente para conseguir como promedio una solidez equivalente a la de las dos otras fibras comparadas. Menos conclusivos son los resultados comparando las fibras D y E, entre las que, por otra parte, no eran de esperar grandes diferencias.

Sin embargo, lo que sí es de interés de esta tabla es su comparación con los resultados de las experiencias citadas en los § 2 y 3 y que ilustraremos todavía en el capítulo siguiente. Comparando las cifras de la figura 19 y basándose únicamente en la cantidad de grupos ácidos de las fibras ocupados por el colorante al equilibrio con una concentración de colorante en el baño prácticamente infinita, no sería de esperar ningún comportamiento tintóreo distinto entre las fibras D y E. Es decir, a una misma temperatura, las probabilidades de igualación de una misma concentración de colorante deberían ser idénticas. Observando el total de grupos ácidos, podríamos afirmar que la cantidad de retardante necesaria para la fibra E debería ser aproximadamente un 20 % más elevada que para la fibra D, o hablando en otros términos, que el llamado «factor de saturación» de la fibra E debería ser a lo más un 20 % más elevado que el de la fibra D, y el de la fibra A mitad del de la fibra D. Si bien ello es evidentemente cierto, sin embargo, no puede ser tomado como único criterio para garantizar la igualación. Comparando las cantidades necesarias efectivamente para fibras por ejemplo, del tipo A y E para conseguir las mayores posibilidades de igualación a la ebullición, con aquellos factores de saturación deducidos de las titulaciones, deducimos que las concentraciones de retardante superarán muchas veces en mucho los valores de saturación, por lo que para tales fibras la única adición de retardante no puede darnos una solución económicamente válida al problema de igualación. Debemos disminuir los valores de L mediante la intervención de una disminución de temperatura que actúa sobre K_v y C_0 sin provocarnos peligros de sobresaturación.

6. Consecuencias para la tintura práctica

Los conocimientos alcanzados a través de este estudio han permitido desarrollar una serie de tablas para la aplicación de los colorantes Sandocryl en la tintura de las fibras acrílicas. Puede ser tal vez de interés mencionar que el empleo del test de igualación TC-1 descrito en publicaciones anteriores (3) sobre diferentes tipos de fibras acrílicas han proporcionado resultados concordantes con las experiencias antes citadas. Para el laboratorio, este test permite siempre poder estimar cuál será el comportamiento tintóreo de una determinada fibra acrílica.

Como consecuencia de la coordinación de concentración de diversos colorantes de acuerdo con lo descrito anteriormente, podemos observar en la figura 20 una tabla que permite determinar la cifra de concentración correspondiente a una concentración determinada de cada colorante. Estas cifras han sido escogidas de forma tal que permiten ser adicionadas. Así, por ejemplo, la misma probabilidad de igualación tiene 1'9 % de Rojo Sandocryl B-2GLE* al que corresponde $CCN=10$ que una receta a base de

0'3 % de Pardo Amarillo Sandocryl B-RLE*	$CCN = 3$
0'3 % de Rojo Sandocryl B-2GLE*	$CCN = 2$
1'9 % de Azul Sandocryl B-2GLE*	$CCN = 5$
con un valor CCN resultante de	$CCN = 10$

<i>Cifras de concentración (C.C.N.)</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>7,5</i>	<i>10</i>	<i>15</i>	<i>20</i>
Amarillo brillante Sandocryl B-6GL 200 %	0,2	0,4	0,6	0,9	1,5	2,3	3,0	4,5	6,0
Amarillo oro Sandocryl B-RLE*	0,07	0,15	0,25	0,35	0,55	0,8	1,1	1,6	2,2
Pardo amarillo Sandocryl B-RLE*	0,1	0,2	0,3	0,45	0,65	0,95	1,3	1,9	2,6
Anaranjado Sandocryl B-3RLE*	0,07	0,15	0,25	0,45	0,7	1,05	1,4	2,1	2,8
Rojo Sandocryl B-2GLE*	0,15	0,3	0,45	0,7	1,0	1,4	1,9	2,9	3,8
Rojo brillante Sandocryl B-F 200 %	0,15	0,35	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0
Rubí Sandocryl B-RLE*	0,1	0,25	0,4	0,65	0,9	1,4	1,8	2,8	3,7
Violeta Sandocryl B-2RLE*	0,2	0,35	0,6	1,0	1,3	1,9	2,6	3,8	5,1
Azul Sandocryl B-FE	0,15	0,4	0,7	1,2	2,1	3,1	4,2	6,3	8,4
Azul Sandocryl B-2GLE*	0,3	0,6	0,95	1,4	1,9	2,9	3,8	5,7	7,6
Azul Sandocryl B-3G	0,3	0,6	0,9	1,5	2,1	3,2	4,2	6,4	8,4
Azul marino Sandocryl B-RL	—	+0,35	+0,5	+0,7	0,85	1,2	1,7	2,5	3,4
Negro Sandocryl B-BL*	—	—	—	0,5	1,2	1,8	2,4	3,6	4,8

Fig. 20. Tabla relacionando las concentraciones en % de colorantes catiónicos con las correspondientes cifras de concentración (C.C.N.).

+ Sólo adecuado como componente de combinaciones para matices oscuros.

Ahora veamos cómo se comporta una misma CCN sobre distintas fibras a una misma temperatura de tintura (fig. 21). Las diferencias que se acusan de agotamiento corresponden a las probabilidades de igualación, por lo que ha sido necesario encontrar según lo descrito, a qué temperaturas una misma CCN presenta las máximas probabilidades de igualación. La figura 22 indica estas temperaturas para diferentes fibras en el caso de tintura sin adición de productos retardantes. Análogamente ha sido posible asignar a cada CCN y de acuerdo con la fibra, la cantidad necesaria de retardante para poder teñir a la ebullición igualmente con las máximas probabilidades de igualación. En la figura 23 se muestra un ejemplo de tales tablas para el retardante catiónico ®Lyogeno BPN.

Tabla de temperatura (°C) de tintura sin retardante

tipo de fibra	Nombre Comercial	Cifras de concentración								
		1	2	3	4	5	7.5	10	15	20
D	Dralon ⁺	81-90	83-91	85-92	87-93	90-95	93-98	95-98	98	98
O	Orlon ⁺ 42,75	79-88	81-89	83-90	85-91	88-93	91-96	93-98	95-98	98
A	Acrilan ⁺ 16 Leacril ⁺ 16 Vonnell ⁺ 17	78-87	80-88	82-89	84-90	87-92	90-95	93-98	95-98	98
Ab	Acritel ⁺ Cashmilon ⁺ F	76-85	78-86	80-87	82-88	85-90	87-92	90-95	93-98	95-98
Cy	Crylor ⁺ 20	73-82	76-84	79-86	83-89	86-91	88-93	91-96	93-98	95-98
Ea	Euroacril ⁺	73-82	75-83	77-84	79-85	82-87	85-90	87-92	90-95	93-98
E	Exlan ⁺ DK	71-80	73-81	75-82	77-83	80-85	83-88	85-90	87-92	90-95
C	Courtelle ⁺	85-92 pH 4	87-94 pH 4	88-96 pH 4	87-94 pH 4.5	88-95 pH 4.5	88-96 pH 4.5	88-94 pH 5	88-96 pH 5	88-98 pH 5

Fig. 22. Tabla relacionando las cifras de concentración (CCN) con la temperatura de tintura, en función del tipo de fibra. Procedimiento de tintura sin retardante a pH 4.5, excepto para la fibra C (los valores de pH más aconsejables para esta fibra vienen dados junto a las temperaturas).

Un ejemplo de tinturas efectuadas con distintivos valores de CCN a las correspondientes temperaturas puede verse en la figura 24, apreciándose los ritmos uniformes de agotamiento conseguidos. Paralelamente, puede verse cómo con un mismo valor de CCN se consiguen velocidades de agotamiento comparables sobre distintas fibras, ajustando la temperatura de acuerdo con la tabla de la fig. 22, observando el desarrollo de tinturas de la figura 25.

Finalmente, la figura 26 muestra ejemplos de diagramas tiempo/temperatura para los procedimientos con y sin retardante, en donde las fracciones de tiempo indicadas como unidades en el eje de las abscisas tienen valores dependientes de la forma de materia que se tiñe (material en floca, madejas, bobinas cruza-

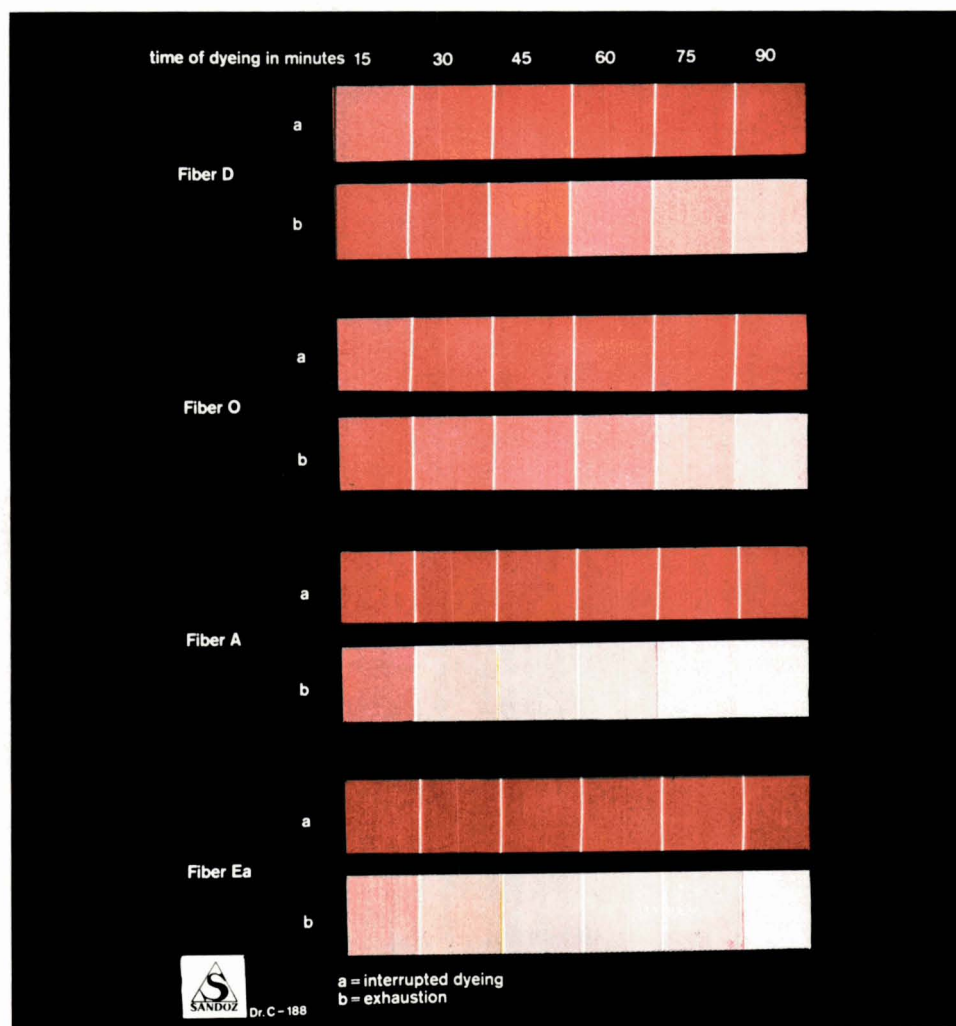


Fig. 21. Velocidad de agotamiento sobre varios tipos de fibra a 93-94°C
1,2 % Rubi Sandocryl B-RLE*

(C.C.N. = 6,5)
pH 4,5

a = tintura interrumpida después de los tiempos indicados en la parte superior;
b = agotamiento correspondientes.

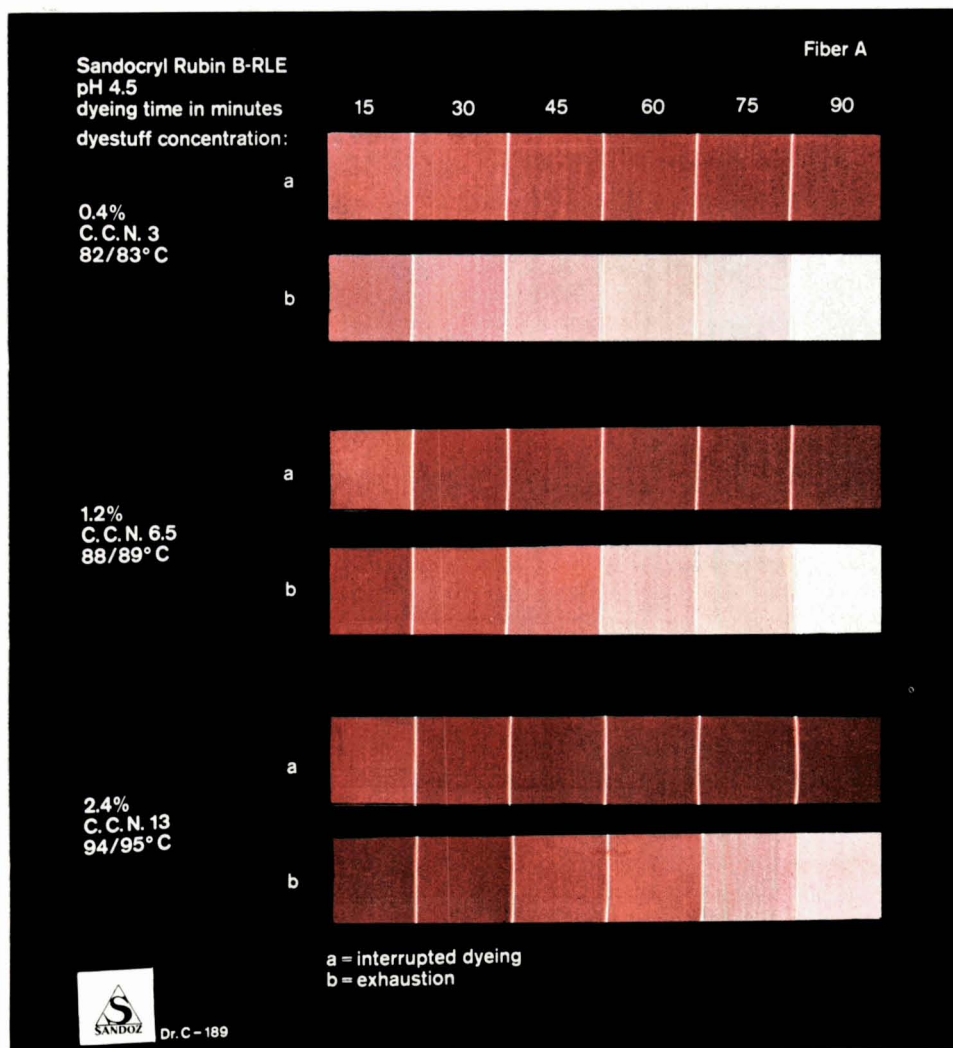


Fig. 24. Velocidades de agotamiento equivalentes mediante ajuste de la temperatura de tintura en función de los valores C.C.N., correspondientes a las distintas concentraciones de colorante. Ejemplos sobre fibra tipo A, con Rubí Sandocryl B-RLE* a pH 4,5.

a = tinturas interrumpidas después de los tiempos indicados en la parte superior;

b = agotamiento correspondientes.

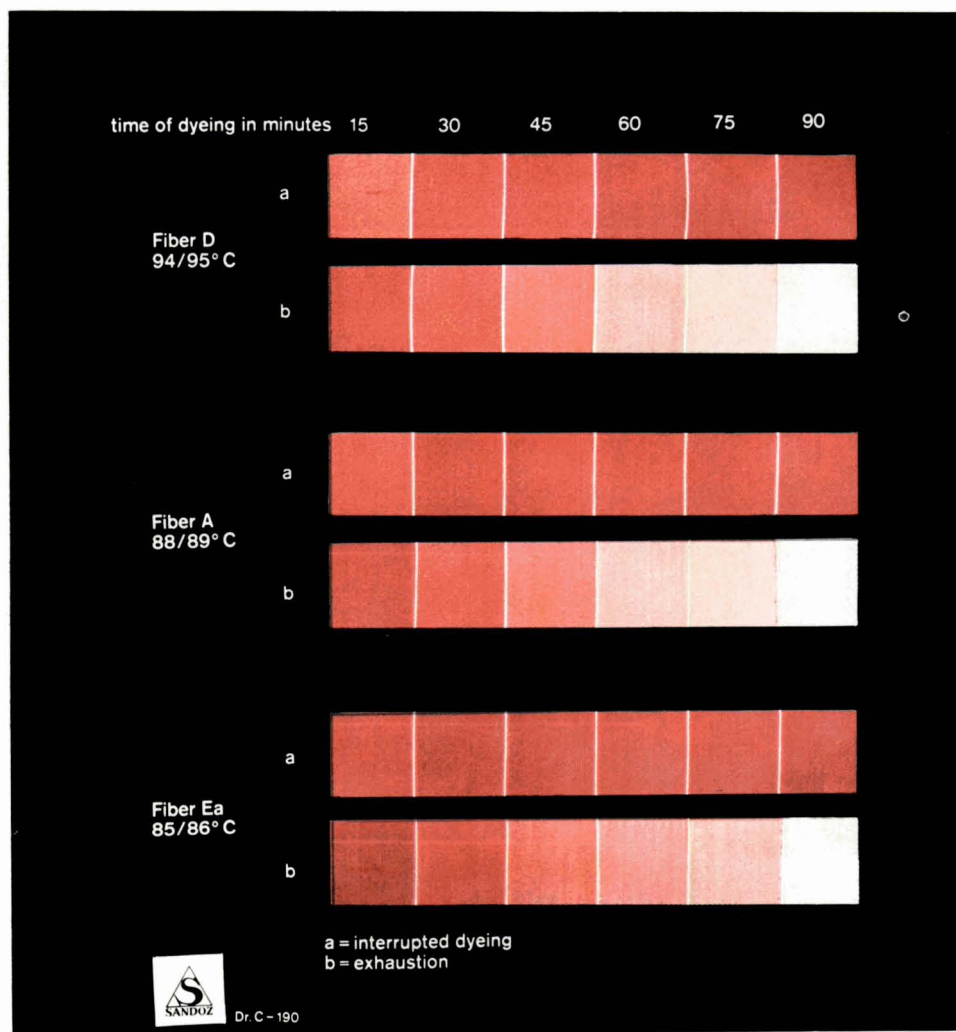


Fig. 25. Velocidades de agotamiento equivalentes mediante ajuste de la temperatura de tintura en función de la naturaleza de la fibra, para un mismo valor de C.C.N.

1,2 % Rubí Sandocryl B-RLE* (C.C.N. = 6,5)
pH = 4,5

a = tinturas interrumpidas después de los tiempos indicados en la parte superior;
b = agotamientos correspondientes.

Fibra	Cifras de concentración (C.C.N.)									
	1	2	3	4	5	7,5	10	15	20	
Dralon +	2,75	2,25	1,75	1,25	1	0,75	0,5	—	—	
Velicren +	4	3,5	3	2,75	2,5	2	1,5	—	—	
Orlon +42	7	6,5	6	5,5	5	4,5	4	3	2	
Vonnel +17	4	3,5	3	2,5	2	1,25	0,5	—	—	
Acrilan +16/Leacril +16	5,5	5	4,5	4	3,5	3	2,5	2	—	
Acribel +	10	9	8,5	7,5	6,5	5,5	4,5	4	3	
Cashmilon +F	6	5	4,5	4	3,5	3	2,5	1,5	0,5	
Crylor +20	4,5	4	3,5	3	2,5	2	1,5	0,75	0,25	
Euroacril +	9	8	7,5	6,5	5,5	4,5	3,5	2,5	2	
Exlan +DK	11	10	9,5	9	8	7	6	5	4	
Beslon +	10	9	8,5	7,5	6,5	5,5	4,5	4	3	

Fig. 23. Tabla indicadora de los porcentajes (%) aconsejables de Lyogeno BPN en función de la cifra de concentración (C.C.N.) y de la fibra, para un pH de 4,5, calentando rápidamente de 85° a 98°C y consiguiendo así un agotamiento regular progresivo a la ebullición, sin control de temperatura.

das, etc.), así como de la regularidad de circulación de baño característica del aparato que se emplea.

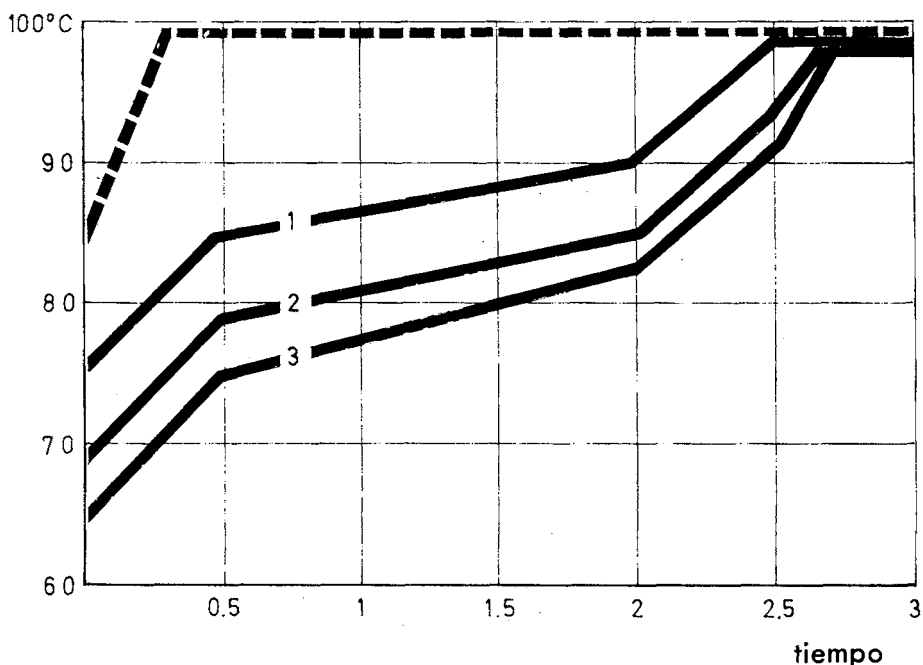


Fig. 26. Diagramas tiempo/temperatura para fibra tipo Ba para los procedimientos de tintura:

— con retardante (Según tabla de la fig. 23)
 3 sin retardante, C.C.N. = 2 }
 2 sin retardante, C.C.N. = 4 } (Según tabla de la fig. 22)
 1 sin retardante, C.C.N. = 7,5 } 1

7. Conclusión

Se ha estudiado la cinética de la tintura de fibras acrílicas comerciales con colorantes catiónicos, demostrándose que las temperaturas a las que se obtiene una constante de velocidad K_v comparable son muy distintas entre las fibras, pudiendo diferir en más de 10°C .

Se ha observado que la cantidad de colorante adsorbida por una fibra acrílica al alcanzar el baño de tintura una cierta temperatura, guarda una tal relación con la cantidad de colorante inicial en el baño, que tiende a un valor límite, finito, cuando la concentración de colorante en el baño y considerando una misma temperatura final de calentamiento, esta adsorción provoca una reducción de colorante en el baño dependiente de la naturaleza de la fibra. Se demuestra que las temperaturas finales de calentamiento a las que se obtiene una misma adsorción inicial para una misma concentración de colorante en el baño, pueden variar de hasta 20°C según tipo de fibra.

Basándose en consideraciones sobre las posibilidades de repartición de una dada concentración de colorante del baño en la fibra, es posible establecer un parámetro representativo de las probabilidades de igualación, siendo este parámetro una función de la constante de velocidad, de la adsorción inicial superficial y de las posibles condiciones de homogeneidad de contacto baño/materia y de

temperatura entre las distintas partes de la partida a teñir. Este parámetro puede llegar a hacerse no significativamente distinto del parámetro tipo obtenido aceptando diferencias de coloración no perceptibles para el ojo humano, para una determinada concentración de colorante, dependiendo ésta del colorante, de la fibra y de la temperatura de tintura.

Para diferentes colorantes es posible encontrar una relación de equivalencia del parámetro de igualación para distintas concentraciones, en base a lo cual se ha desarrollado una tabla de utilidad práctica.

Asimismo se ha asignado a cada uno de los niveles de probabilidad de igualación una llamada cifra de concentración, en base a la cual se ha determinado la interacción fibra/temperatura/cifra de concentración para la tintura sin retardantes. Igualmente se ha determinado aquella otra interacción fibra/cifra de concentración/concentración recomendable de retardante, para permitir la tintura a la ebullición con un dado nivel de probabilidades de igualación.

Se ha visto finalmente que entre las diferentes fibras no puede tomarse como base de las probabilidades de igualación la concentración de saturación o cantidad de grupos ácidos, como en la práctica erróneamente se han interpretado tales valores, siendo éstos sólo una base para evitar bloqueos selectivos por sobresaturación. Relacionando titulaciones de fibra no teñida con aquellas de fibras saturadas se estima la energía necesaria para deshacer la unión fibra-colorante.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Glenz, O., Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Färbvorgang von Polyacrylnitrilfaser mit basischen Farbstoffen, *Melliand* **38** (1957), 10 p. 1.152-1.157.
- (2) Beckmann, W., Zur Kinetik des Färbens von Polyacrylnitrilfasern mit basischen Farbstoffen, *Melliand* **39** (1958), 10, p. 1.121-1.126.
- (3) Carbonell, J., Level dyeing problems with acrylic fibers, *ADR* **55** (1966), 23, p. 71-81.
- (4) Carbonell, J. y Frauenknecht, J., Kationische Farbstoffe auf Polyacrylnitrilfasern - Egalisieren und Kombinierbarkeit, *Textilveredlung*, **1** (1966), 2, p. 57-69.
- (5) Calin, C., Ionesco, E. y Bril, F., Fibres acryliques, *Teintex* **30** (1965), 11, p. 775-784.
- (6) Lombard, F., Versatilité des fibres acryliques, *Teintex* **65** (1965), 1, p. 15-28.
- (7) Chaney, D. W., New Developments in Acrylic Fibers, *ADR* **54** (1965), 5, p. 30-37.
- (8) Glenz, O. y Beckmann, W., Untersuchungen über den Färbvorgang von Polyacrylnitrilfasern mit basischen Farbstoffen/I. Mitt., *Melliand* **38** (1957), 3, p. 296-300.
- (9) Rosenbaum, S., Cationic Dyeing Equilibria on Polyacrylonitrile Fibers, *Textile Res. J.* **33** (1963), 11, p. 899-910.
- (10) Rosenbaum, S., Role of Sites in Dyeing. Part I: Equilibria, Rates and Their Interdependence, *Textile Res. J.* **34** (1964), 2, p. 159-167.
- (11) Sand, H., über die Sorption von basischen Farbstoffen im Polyacrylnitril, *Kolloid-Zeitschrift und Z. für Polymere*, **218** (1967), 1, p. 30-33.
- (12) Rosenbaum, S., Dyeing of Polyacrylonitrile Fibers: I. Rates of Diffusion with Malachite Green and Diffusion Model, *J. of Applied Polymer Science* **7** (1963) p. 1.225-1.242.
- (13) Goodwin, F. L. y Rosenbaum, S., Penetration of Cationic Dyes into Acrylic Fibers, *Textile Res. J.*, **35** (1965) 5, p. 439-446.
- (14) Iannarone Jr., J. J. y Thackrah, J. S., The Dyeing of «Orlon» Acrylic Fiber in the Absence of Retarders, *ADR* **55** (1966), 4, p. 52-56.
- (15) Herbulot, G., The Dyeing of Acrylic Fibres by the Constant-temperature Method, *JSDS* **82** (1966), 6, p. 217-222.
- (16) Cegarra, J. y Puente, P., Considerations on the Kinetics of the Dyeing Process of Polyester Fibers with Dispersed Dyes, *Textile Res. J.* **37** (1967), 5, p. 343-350.
- (17) Patterson y Sheldon, *Trans. Faraday Soc.* **55** (1959), p. 1.254.
- (18) Crank, *Phil. Mag.* **39** (1948), p. 362.

- (19) Mayer, U., Ender, W. y Würz, A., Ueber die Bedeutung von Aufziehkurven bei der Auswahl kationischer Farbstoffe zum Färben von Polyacrylnitrilfasern, *Melliand* **47** (1966), 6, p. 653-657; 7, p. 772-780.
- (20) Beckmann, W. y Glenz, O., Untersuchungen über das Färben von Polyacrylnitrilfasern mit basischen Farbstoffen/II. Mitteilung, *Melliand* **38** (1957), 7, p. 783-787.
- (21) Vickerstaff, T., *The Physical Chemistry of Dyeing*, Oliver and Boyd, 1954.
- (22) Hill, *Proc. Roy. Soc.* **39** (1928), 104 B.
- (23) Fisher, R. A. y Yates, F., *Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research*, Oliver and Boyd, 1963.